

N^o D'ORDRE :
2532
SÉRIE A, n^o 1666

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Léone WALTER-LÉVY

1^{re} THÈSE. — CARBONATES BASIQUES DE MAGNÉSIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 27 NOV 1936 1936 devant la Commission d'examen

MM. GEORGES URBAIN . . .	<i>Président.</i>
JEAN PERRIN	} <i>Examineurs.</i>
PAUL JOB	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1936

N^o D'ORDRE :
2532
SÉRIE A, n^o 1666

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Léone WALTER-LÉVY

1^{re} THÈSE. — CARBONATES BASIQUES DE MAGNÉSIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1936 devant la Commission d'examen

MM. GEORGES URBAIN . . . *Président.*

JEAN PERRIN
PAUL JOB } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1936

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

MM.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.
Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

<i>Professeurs honoraires</i>	H. LE CHATELIER.	Léon BRILLOUIN.	AUGER.
	H. LEBESGUE.	GOURSAT.	BLAISE.
	A. FERNBACH.	WALLERANT.	DANGEARD.
	A. LEDUC.	GUILLET.	JANET.
	Émile PICARD.	PÉCHARD.	LESPIEAU.
	Rémy PERRIER.	FREUNDLER.	MARCHIS.
			VESSIOT.

PROFESSEURS

G. BERTRAND.....	Chimie biologique.	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
M. CAULLERY.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
G. URBAIN.....	Chimie générale.	ROBERT-LÉVY.....	Zoologie.
Émile BOREL.....	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Jean PERRIN.....	Chimie physique.	Henri VILLAT	Mécanique des fluides et applications.
H. ABRAHAM.....	Physique.	Ch. JACOB.....	Géologie.
E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.	P. PASCAL.....	Chimie minérale.
M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.	M. FRÉCHET.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.	E. ESCLANGON.....	Astronomie.
A. COTTON.....	Recherches physiques.	M ^{me} RAMART-LUCAS	Chimie organique.
J. DRACH.....	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	H. BEGHIN.....	Mécanique physique et expérimentale.
Charles FABRY....	Enseignement de Physique.	Foch.....	Mécanique expérimentale des fluides.
Charles PÉREZ....	Zoologie.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
Léon BERTRAND ..	Géologie structurale et géologie appliquée.	De BROGLIE.....	Théories physiques.
P. PORTIER.....	Physiologie comparée.	CHRETIEN	Optique appliquée.
E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.	P. JOB.....	Chimie générale.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
Paul MONTEL.....	Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	PRENANT.....	Zoologie.
P. WINTREBERT ..	Anatomie et histologie comparées.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
L. BLARINGHEM ..	Botanique.	BOHN.....	Zoologie (P. C. B.).
O. DUBOSCQ.....	Biologie maritime.	COMBES.....	Botanique (P. C. B.).
G. JULIA.....	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	GARNIER.....	Mathématiques générales.
C. MAUGUIN.....	Minéralogie.	PÉRES.....	Mécan. théor. des fluides
A. MICHEL-LÉVY.	Pétrographie.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
H. BÉNARD.....	Mécanique expérimentale des fluides.	LAUGIER.....	Physiologie générale.
A. DENJOY.....	Application de l'analyse à la Géométrie.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
L. LUTAUD.....	Géographie physique et géologie dynamique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
Eugène BLOCH....	Physique théorique et physique céleste.	G. RIBAUD.....	Hautes températures.
G. BRUHAT.....	Physique.	CHAZY.....	Mécanique rationnelle.
E. DARMOIS.....	Enseignement de Physique.	GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
A. DEBIERNE.....	Physique Générale et Radioactivité.	CROZE.....	Recherches physiques.
A. DUFOUR.....	Physique (P. C. B.).	DUPONT.....	Théories chimiques.
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	LANQUINE.....	Géologie.
A. GUILLIERMOND.	Botanique.	VALIHON	Mathématiques générales.
		BARRABÉ.....	Géologie structurale et géologie appliquée.
		MILLOT.....	Zoologie (P. C. B.).
		F. PERRIN.....	Théories physiques.
		VAVON.....	Chimie organique.
		G. DARMOIS.....	Calcul des Probabilités et Physique-mathématique.

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A MONSIEUR LE PROFESSEUR GEORGES URBAIN

Membre de l'Institut

Hommage de très profonde reconnaissance



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MA MÈRE

Cette thèse a été préparée au laboratoire de Chimie Générale à la Sorbonne, sous la direction de M. le Professeur Georges URBAIN, Membre de l'Institut. Les précieux conseils qu'il m'a donnés, les moyens matériels qu'il a mis à ma disposition m'ont permis de réaliser ce travail qu'il a inspiré.

Je prie M. le Professeur URBAIN de bien vouloir accepter l'expression de ma très vive gratitude pour la confiance qu'il m'a témoignée et pour le bienveillant appui qu'il n'a cessé de m'accorder.

Je suis très reconnaissante à M. le Professeur Paul JOB, qui a bien voulu suivre mes efforts de très près, et dont les conseils judicieux ont grandement favorisé ma tâche.

Je dois beaucoup à M. Marcel MATHIEU, qui dirige avec une sûre compétence l'installation de rayons X du Laboratoire de Chimie Générale. Parmi les roentgénogrammes nécessités par le présent travail, nombreux sont ceux qui ont été effectués par ses soins et ceux de M. Constantin KURYLENKO.

Je remercie aussi M. Pierre BRAUMANN, Assistant à la Faculté des Sciences, près duquel j'ai appris beaucoup de choses en ce qui concerne l'appareillage chimique.

J'ai été très sensible au bon accueil de M. ORCEL, sous-directeur du Laboratoire de Minéralogie, au Muséum d'Histoire Naturelle, qui a mis à ma disposition, la collection des carbonates de magnésium du Muséum.

C'est grâce aux subventions de la Faculté des Sciences, puis à celles de la Caisse Nationale des Sciences, que j'ai pu consacrer tout mon temps à la recherche scientifique. J'adresse à ces Organismes l'expression de mes remerciements et de ma reconnaissance.

CARBONATES BASIQUES DE MAGNÉSIUM

Par Léone WALTER-LÉVY

INTRODUCTION

Les carbonates basiques de magnésium comptent parmi les substances chimiques les plus anciennement connues : cependant, leurs formules sont très discutées et leur existence même, en tant que composés définis, paraît encore douteuse.

De composition variable, les carbonates basiques ont pu être considérés comme des mélanges d'hydroxyde et de carbonate neutre. Jusqu'à ces dernières années, il était presque impossible de distinguer s'il s'agissait d'un tel mélange plutôt que de carbonates basiques définis.

Hydroxyde, carbonate neutre anhydre, carbonates basiques ont tous en effet des solubilités très faibles et d'ailleurs mal déterminées. Préparés chimiquement, ces composés, tous blancs, se présentent sous forme de poudre d'apparence amorphe. Par examen microscopique, des arêtes cristallines n'apparaissent que pour le carbonate anhydre préparé dans des conditions très spéciales.

Les géologues ont donné, il est vrai, les structures cristallines et les indices de réfraction de quelques composés naturels, mais la plupart des échantillons naturels et les préparations artificielles se prêtent mal à ces déterminations.

La mise au point d'une méthode permettant la caractérisation des structures microcristallines par les rayons X, « la méthode des poudres » de Debye-Scherrer et Hull, est venue apporter un moyen d'investigation nouveau et d'utilisation pratique. Les précipités d'hydroxyde et de carbonates neutres et basiques de magnésium donnent souvent, en effet, des diagrammes caractéristiques. Le diagramme d'un mélange de substances présente les raies de chacune d'elles ; il est par suite indiscutable qu'en l'absence de tout autre critère, un diagramme caractéristique suffit à prouver l'existence d'un composé défini. Mais cette technique ne permet pas de décider de la formule d'un corps, car le spectre caractéristique, obtenu grâce à elle, ne constitue pas un critère de pureté. Ce spectre n'est, en effet, qu'une image globale donnée par l'ensemble des cristaux. Les impuretés amorphes ou celles qui se trouvent en petite quantité peuvent ne pas s'y manifester.

Pour établir la formule de ces composés, il faut revenir aux méthodes chimiques. Nous rechercherons donc des zones de formation où la phase solide garde une composition constante pendant que varient les facteurs physiques qui concourent à la formation ou à la disparition de cette phase. Le problème est assez complexe, car ces facteurs sont nombreux : température, concentration des composants, au nombre de 3 ou 4 selon les systèmes étudiés, tension du gaz carbonique et de la vapeur d'eau. Le problème se complique en outre du fait de l'instabilité des composés basiques. Il y a lieu, par suite, de tenir compte du temps. De plus, on ne peut partir d'un système initial quelconque : il faut le choisir tel que sa stabilité soit moins grande que celle des hydrocarbonates. Ajoutons encore que l'aide précieuse apportée par les rayons X ne laisse pas que d'imposer ses restrictions : les préparations doivent être cristallines et de grosseur de grains suffisante. Il s'ensuit que la plupart des réactions instantanées nous seront interdites.

Les conditions dans lesquelles les carbonates basiques se forment à l'état de pureté et dans un état de cristallisation satisfaisant sont donc rarement réalisées ; à moins d'études systématiques, elles ne peuvent se rencontrer que par chance. L'historique qui suit nous montrera que c'est parce qu'ils ont le plus souvent travaillé dans des conditions arbitraires, que les chimistes ont discuté pendant plus de cent ans sans arriver à s'entendre sur la composition des carbonates basiques de magnésium.

HISTORIQUE

La magnésie blanche des pharmaciens est connue de très longue date, elle est mentionnée dans les premiers ouvrages de chimie (1). Berzelius (2) signale, en 1820, des discordances dans les résultats des analyses de la magnésie blanche et travaille lui-même à établir la formule de ce composé. Pour ce savant le problème est de purifier la magnésie blanche de manière à aboutir à un corps dont la composition satisfasse à la « loi des proportions multiples ». Berzelius obtient la magnésie blanche par double décomposition de solution de chlorure ou de sulfate de magnésium et de carbonate de potassium à l'ébullition. Laissant de côté les préparations dans lesquelles le sel de magnésium est en excès parce qu'elles retiennent, après lavage, des acides chlorhydrique ou sulfurique, il leur préfère les réactions où le carbonate de potassium est en excès, et il purifie le produit obtenu par traitement à l'eau bouillante jusqu'à composition constante. Le composé répond à la formule : $\ddot{\text{Mg}}\text{Aq}^8 + 3\ddot{\text{Mg}}\ddot{\text{C}}^2$, que nous écrivons sous la forme : $4\text{MgO}, 3\text{CO}^2, 4\text{H}^2\text{O}$ (1).

Julius Fritsche (3), 1836, par décomposition du carbonate normal $\text{CO}^3\text{Mg}, 3\text{H}^2\text{O}$, dans une solution diluée et bouillante de carbonate d'ammonium, obtient un hydrocarbonate de composition différente de celle de Berzelius. Il lui attribue la formule $4\ddot{\text{Mg}}\ddot{\text{C}} + \ddot{\text{Mg}}\ddot{\text{H}}^5$ que nous pouvons traduire par $5\text{MgO}, 4\text{CO}^2, 5\text{H}^2\text{O}$ et il le considère comme la magnésie blanche à l'état pur. Fritsche pense que l'ébullition dans

(1) Cette forme adoptée dans le reste du travail ne fait que traduire le plus simplement possible les données analytiques ; elle ne correspond à aucune idée de structure.

l'eau est un processus de décomposition de ce corps pur : décomposition en vertu de laquelle pourrait prendre naissance le composé de Berzelius ainsi que le composé $3\text{MgO}, 2\text{CO}^2, 3\text{H}^2\text{O}$ obtenu par lui-même au cours de la double décomposition à l'ébullition, de la solution de sulfate de magnésium et de carbonate de sodium en grand excès.

Favre (4), 1844, par comparaison des compositions centésimales, identifie à l'hydrocarbonate de Berzelius le composé formé par décomposition par l'eau bouillante du sel double $\text{CO}^3\text{Am}^2, \text{CO}^3\text{Mg}, 4\text{H}^2\text{O}$.

D'autres savants, Jacquelain (5) et Rose (6), 1851, reprennent encore l'étude de la décomposition d'un sel de magnésium par un carbonate alcalin, à diverses températures, selon diverses concentrations de réactifs. Ils forment des précipités dans lesquels la magnésie, l'eau et l'anhydride carbonique se trouvent dans des rapports simples et croient identifier ou découvrir les composés suivants : $5\text{MgO}, 4\text{CO}^2, 10\text{H}^2\text{O}$ et $6\text{MgO}, 5\text{CO}^2, 14\text{H}^2\text{O}$ (Jacquelain), $5\text{MgO}, 4\text{CO}^2$ à 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 molécules d'eau et $4\text{MgO}, 3\text{CO}^2$ à 5, 7 molécules d'eau, $3\text{MgO}, 2\text{CO}^2, 3\text{H}^2\text{O}$ (Rose).

Cependant Joulin (7), 1873, par analogie avec une étude sur les sels de manganèse, émet l'idée que les hydrocarbonates de magnésium ne seraient pas des espèces définies, mais des mélanges de carbonate neutre et d'hydroxyde.

Engel (8), 1886, réfute cette opinion. S'appuyant en particulier sur le fait que la vitesse de dissolution de l'hydrocarbonate de magnésium est plus grande que celle du carbonate neutre et de l'hydroxyde, il pense que cet hydrocarbonate est bien un composé défini.

Notons qu'Engel (9) donne pour un carbonate basique préparé à froid par double décomposition, la formule : $5\text{MgO}, 4\text{CO}^2, 11\text{H}^2\text{O}$.

Anderson (10), 1905, après analyses de produits commerciaux, pense que les formules proposées jusqu'ici ne peuvent rendre compte de toutes les compositions pos-

sibles et propose les suivantes : $4\text{MgO}, 20\text{CO}^2, 83\text{H}^2\text{O}$; $24\text{MgO}, 14\text{CO}^2, 85\text{H}^2\text{O}$; $39\text{MgO}, 19\text{CO}^2, 85\text{H}^2\text{O}$.

Davies (11), 1906, reprend l'idée de Joulin. Pour lui, les hydrocarbonates de magnésium sont des mélanges de $\text{Mg}(\text{OH})^2$, CO^3Mg , $3\text{H}^2\text{O}$ et CO^3Mg , H^2O .

Rinne (12), 1907, étudie la décomposition par l'eau d'une solution de bicarbonate de magnésium en fonction du temps et trouve qu'il y a en premier lieu formation du composé $5\text{MgO}, 4\text{CO}^2, 5\text{H}^2\text{O}$, qui, ensuite, par hydrolyse, s'enrichit progressivement en $\text{Mg}(\text{OH})^2$.

Cette étude aurait pu suggérer qu'un tel mélange rendait compte de bien des compositions données antérieurement. Mais la chimie des hydrocarbonates était encombrée de tant de formules que le point de vue simple de Joulin et Davies parut prévaloir. Ostwald (13) l'adopte et dans son *Traité de Chimie inorganique*, 1913, explique par des considérations relatives aux produits de solubilité la formation simultanée de carbonate neutre et d'hydroxyde.

Dans un travail relativement récent, inspiré des disciplines nées de la découverte de la règle des phases, G. H. Lafontaine (14), 1925, étudie le système $\text{MgO}, \text{NH}^3, \text{CO}^2, \text{H}^2\text{O}$ à 30° , sans d'ailleurs donner de résultats analytiques, et détermine les zones de formation des composés $\text{CO}^3\text{Mg}, 3\text{H}^2\text{O}$; $\text{CO}^3\text{Mg}, \text{CO}^3\text{Am}^2, 4\text{H}^2\text{O}$; $5\text{MgO}, 4\text{CO}^2, 5\text{H}^2\text{O}$; $10\text{MgO}, 9\text{CO}^2, 20\text{H}^2\text{O}$.

Le carbonate basique, $5\text{MgO}, 4\text{CO}^2, n\text{H}^2\text{O}$ ou $4 < n < 7$, est trouvé par Usunekichi Nisihima (15), 1928, par l'action d'un courant d'air à température ambiante dans une suspension dans l'eau du carbonate $\text{CO}^3\text{Mg}, 3\text{H}^2\text{O}$. Il est vrai que, partant d'une suspension de $\text{Mg}(\text{OH})^2$, l'auteur arrive à un composé de formule $4\text{MgO}, 3\text{CO}^2, n\text{H}^2\text{O}$. Cet auteur étudie encore la vitesse d'hydrolyse de $5\text{MgO}, 4\text{CO}^2, 4\text{H}^2\text{O}$ à l'ébullition, et propose, d'après des brusques variations de vitesse d'hydrolyse, les formules : $4\text{MgO}, 3\text{CO}^2, 4\text{H}^2\text{O}$; $2\text{MgO}, \text{CO}^2, \text{H}^2\text{O}$; $3\text{MgO}, 2\text{CO}^2, 3\text{H}^2\text{O}$; $3\text{MgO}, \text{CO}^2, 3\text{H}^2\text{O}$; $30\text{MgO}, \text{CO}^2, 30\text{H}^2\text{O}$.

Au cours des travaux les plus récents, les chercheurs se sont aidés de diagrammes de diffraction de rayons X. G. R. Levi (16), 1924, a le premier appliqué la méthode des poudres à l'étude des carbonates de magnésium de diverses provenances, et en particulier de trois produits préparés par double décomposition; il conclut à l'existence d'un seul hydrocarbonate artificiel, hésite entre les deux formules : $5\text{MgO}, 4\text{CO}_2, 5\text{H}_2\text{O}$ et $4\text{MgO}, 3\text{CO}_2, 4\text{H}_2\text{O}$, et choisit la dernière. Notons que G. R. Levi, examinant les composés naturels, identifie l'hydromagnésite et l'hydrocarbonate de la magnésie blanche, nie l'existence des autres composés basiques connus en tant qu'espèces définies, sauf celle de l'artinite de formule $2\text{MgO}, \text{CO}_2, 4\text{H}_2\text{O}$.

Menzel et Brückner (17), 1930, s'aident aussi de roentgenogrammes, font varier systématiquement les facteurs physiques de la réaction de double décomposition (température, concentration des réactifs, se limitant toutefois à des concentrations moyennes), et concluent à l'existence d'un seul hydrocarbonate de formule $5\text{MgO}, 4\text{CO}_2, n\text{H}_2\text{O}$ dans lequel $n = 5$, si l'on dessèche à chaud; $n = 6$, si l'on dessèche à froid.

Cependant, G. R. Levi (18), 1932, maintient son point de vue à savoir que l'hydromagnésite a pour formule $4\text{MgO}, 3\text{CO}_2, 4\text{H}_2\text{O}$, dans une note où il donne, en collaboration avec Ghiron D., les microanalyses de divers échantillons naturels (1).

Après lecture des mémoires contradictoires que nous venons de résumer, il est difficile de se faire une opinion décisive sur la composition des hydrocarbonates de magnésium (2).

(1) Ces essais n'auraient de rigueur que s'ils avaient été effectués sur des microcristaux de même indice triés à la pince.

(2) Pour compléter l'historique des carbonates basiques, il faudrait encore parler des composés anhydres envisagés au cours des études relatives à la décomposition par voie sèche des carbonates neutres de magnésium, et faire état des travaux de Brill (19), R. Marc et A. Simeck (20), W. Manchot et L. Lorentz (21), M. Centnerszwer et B. Bruzs (22), de G. F. Hüttig et W. Frankenstein (23) et de G. F. Hüttig, W. Nestler, O. Hnevksky (23). Nous ne résumons pas ces travaux, car nous n'avons pas travaillé dans ce sens.

Les travaux récents semblent établir l'existence d'un seul carbonate basique défini : l'hydromagnésite; toutefois les derniers auteurs n'ont pu se mettre d'accord sur sa formule. Il est par ailleurs un peu étonnant que, dans l'étude systématique de la double décomposition d'un sel de magnésium par un carbonate alcalin, ces auteurs n'obtiennent que des produits de composition très voisine (G. R. Levi) ou rigoureusement égale (Menzel et Brückner) à celle qu'ils envisagent pour l'hydromagnésite. On se demande pourquoi d'autres savants, avant eux, ont trouvé les résultats très variables qui les ont conduits à envisager l'existence d'autres composés.

Nous avons par suite repris l'étude des hydrocarbonates de magnésium dans le but de vérifier l'existence de composés définis, et d'établir, le cas échéant, leurs formules.

CHAPITRE PREMIER

MÉTHODES DE TRAVAIL

A. — CHOIX DES SYSTÈMES ÉTUDIÉS ET DES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

L'exposé qui précède montre qu'il y a lieu de distinguer deux groupes parmi les recherches relatives aux carbonates basiques de magnésium. L'étude des réactions de double décomposition conduit à des résultats contradictoires en ce qui concerne la composition de la magnésie blanche. Au contraire, les études relatives à la décomposition de sels purs par voie humide ou de solution homogène, semblent établir l'existence d'un unique composé, 5MgO , 4CO_2 , $n\text{H}_2\text{O}$.

Cependant, si nous étions entrés dans le détail des conditions expérimentales concernant les réactions de double décomposition, nous aurions vu qu'elles diffèrent peu en apparence : il s'agit le plus souvent de mélange de solutions de concentration habituellement en usage dans les laboratoires. Les divergences dans les résultats obtenus proviennent sans doute de conditions qui, *a priori*, pourraient paraître accessoires, telles que l'ordre dans lequel on ajoute les réactifs, leur vitesse de mélange, etc.

En fractionnant suffisamment les précipitations, nous avons réussi dans la plupart des cas, à délimiter des modalités permettant au moins de faire suffisamment prédominer des phases solides pour qu'elles deviennent décelables aux rayons X.

Il n'en est pas moins vrai que pour saisir ces composés à

l'état pur nous avons dû nous adresser à des réactions dans lesquelles la concentration des réactifs variait d'une manière mieux définie que dans une précipitation immédiate par double décomposition. Nous avons eu pour cela recours à des décompositions de sels purs par voie humide, ou à des précipitations de solutions homogènes par départ lent d'un constituant.

Nous exposerons tout d'abord l'étude des systèmes les plus simples pour arriver aux systèmes les plus complexes. Nous commencerons par l'étude de la décomposition du carbonate neutre trihydraté CO^3Mg , $3\text{H}^2\text{O}$ par la chaleur, nous traiterons ensuite de la décomposition du sel double CO^3Mg , CO^3K^2 , $4\text{H}^2\text{O}$ par des solutions de carbonate et de bicarbonate de potassium, de 100 à 200°, et nous terminerons par l'étude de la double décomposition à 100° des solutions de sulfate de magnésium et de carbonate de potassium. Quelques réactions présentant des analogies avec les deux premières seront aussi envisagées.

Dans le premier système admettant les composants : MgO , CO^2 , H^2O , les facteurs relativement peu nombreux, ont été étudiés d'une manière assez complète.

Dans les deux autres systèmes : MgO , K^2O , CO^2 , H^2O et MgO , K^2O , CO^2 , SO^3 , H^2O , les facteurs deviennent si nombreux que l'étude méthodique de la variation de chacun d'eux aurait exigé un nombre d'essais énorme. Nous nous sommes par suite bornés à déterminer des zones de formation des composés basiques nouveaux. Pour cela, au cours d'une étude systématique sommaire, et à l'aide de rayons X, nous avons cherché les conditions expérimentales faisant apparaître des carbonates basiques nouveaux. Maintenant ensuite toutes ces conditions, moins une, fixe, nous avons fait varier cette dernière jusqu'à évanouissement des raies caractéristiques du composé obtenu.

Afin d'obtenir des composés cristallisés, nous avons opéré à des températures comprises entre 100 et 200°. Dans ces

conditions, il y avait lieu de tenir compte de l'hydrolyse des carbonates, par départ de l'anhydride carbonique.

Les réactions choisies ont par suite, pour la plupart, été effectuées parallèlement en récipient clos et en vase ouvert.

Les diverses réactions envisagées ont été étudiées par examen des phases solides à l'aide de diagrammes de rayons X et d'analyses chimiques.

B. — DESCRIPTION DES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

1° *Essais en vase clos.* — Le système initial mis en œuvre doit répondre aux conditions suivantes : il doit évoluer par élévation de température, et aboutir à un système qui ne soit pas modifié par le refroidissement et les changements de pression nécessités par l'ouverture des récipients et la séparation des phases solides, liquides et gazeuses. En particulier le système ne doit pas revenir à l'état initial par refroidissement. Ces conditions ont été convenablement réalisées au cours de l'étude de la décomposition du trihydrate CO^3Mg , $3\text{H}^2\text{O}$, et de celle de la décomposition du sel double CO^3Mg , CO^3K^2 , $4\text{H}^2\text{O}$ par les solutions alcalines.

Il aurait été fort instructif de pouvoir faire une étude complète des systèmes choisis, c'est-à-dire de déterminer à la fois la composition des solides, la composition de la solution et celle de la phase gazeuse. Mais il n'a pu être question d'étudier la composition de la phase liquide, les solubilités variant nécessairement avec le refroidissement et les variations de pression de gaz carbonique inhérentes à l'ouverture des récipients. Seule pouvait être atteinte avec rigueur la composition de la phase solide, les variations de celle-ci, par changement de solubilités, étant faibles dans la plupart des cas, et nulles dans le cas particulièrement intéressant où il y a formation d'une seule phase solide.

Deux dispositifs ont été utilisés : des tubes scellés et un récipient métallique.

Tubes scellés. — Les essais en tubes scellés ont l'avantage pratique de permettre de travailler en série, à température constante. A cet effet, le bain d'huile habituellement employé a été pourvu d'un régulateur de température qui en faisait un véritable thermostat ⁽¹⁾, susceptible de fonctionner pour toutes les températures comprises entre 100 et 200°. Pendant une durée de 40 jours, la température de 100° a pu être maintenue constante à 1 ou 2 degrés près.

En dehors de la température, les facteurs dont on dispose sont les concentrations initiales des divers composants du système et la durée des essais. Il est impossible d'imposer au système des pressions gazeuses déterminées ou de lire directement les pressions développées par élévation de température.

Cependant, dans le cas de la décomposition du trihydrate $\text{CO}^3\text{Mg}, 3\text{H}^2\text{O}$ par élévation de température, l'étude a donné en outre, des renseignements sur les pressions de gaz carbonique et de vapeur d'eau. La quantité de sels dissous pouvait être négligée parce que, d'une part, la solubilité des solides était très faible, et que, de l'autre, la quantité de liquide était très petite; l'eau du système ne provenant que de la déshydratation du trihydrate. Il s'ensuit que les pressions de gaz carbonique et de vapeur d'eau ont pu être évaluées par calcul, à partir de masses de trihydrate initial, de la composition finale du résidu et du volume des tubes.

Ouverture des tubes. — Dans le cas de la décomposition du trihydrate, les tubes ont été ouverts après refroidissement à la température ambiante (durée une demi-heure); il était moins dangereux d'ouvrir à froid qu'à chaud, les pressions développées à 100° parfois considérables (17 atm.) se trouvant un peu réduites par refroidissement.

(1) La régulation de température du bain d'huile a été obtenue à l'aide d'un régulateur métallique bilame et d'un régulateur de pression du gaz, les réglages grossiers étant effectués à l'aide du bilame, les réglages fins à l'aide du régulateur de pression.

Dans la décomposition du sel double par des liqueurs alcalines, les pressions n'étaient jamais très élevées ; toutefois les tubes n'ont pu être ouverts à des températures supérieures à 95° , car une ébullition violente aurait alors projeté au dehors tout le contenu du tube.

Récipients métalliques clos. — Le verre pour tubes scellés ne résistant pas à l'attaque des solutions alcalines concentrées, nous avons effectué certaines réactions dans une bombe métallique B (fig. 1). Celle-ci était faite d'acier inoxydable, munie d'une chemise d'argent C et pourvue d'un manomètre M.

Elle était plongée dans un four d'aluminium épais l'enveloppant exactement et chauffé électriquement. Ce chauffage électrique était réglé à l'aide d'un bilame R fonctionnant de 100 à 225° , à 1° près.

La contenance de cette bombe était de 400 cm^3 .

La durée de l'échauffement de la bombe, appréciable d'après les pressions enregistrées au manomètre, était de $3/4$ d'heure à une heure, suivant la température à atteindre.

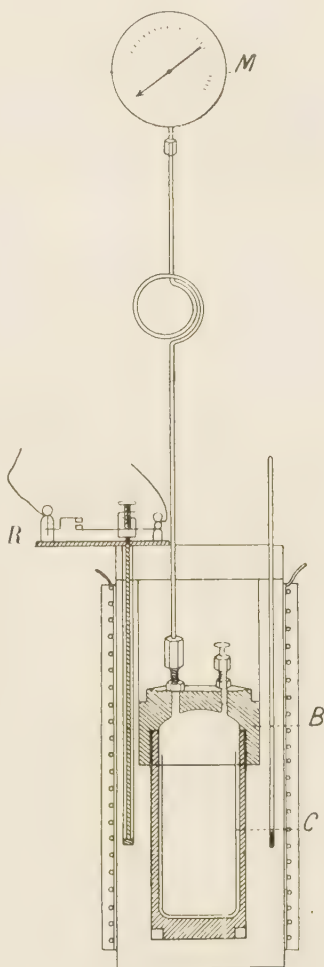


Fig. 1

La durée du refroidissement par immersion dans l'eau n'excédait jamais 5 minutes.

Aussitôt après l'ouverture des récipients, les résidus de décomposition étaient séparés de la phase liquide par filtration à la trompe et traités comme il sera indiqué page 15.

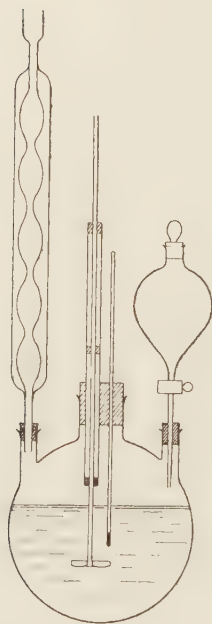


Fig. 2

2° *Essais en vase ouvert.* — Les essais en vase ouvert à la température d'ébullition des solutions ont été conduits dans l'appareil figuré ci-contre (fig. 2), qui comporte un ballon de 2 ou 3 litres à trois tubulures. La tubulure centrale porte un agitateur mécanique et un thermomètre. L'une des tubulures latérales porte un réfrigérant de manière à éviter que les liqueurs ne se concentrent au cours d'une ébullition prolongée. L'autre tubulure porte un entonnoir à robinet qui permet d'introduire les réactifs goutte à goutte.

Grâce à la faible solubilité des carbonates de magnésium et au grand volume du ballon, la concentration des solutions étudiées a pu varier dans de très larges

limites, depuis la saturation jusqu'aux dilutions très grandes. Il suffisait de mettre en solution quelques grammes de réactif par litre pour obtenir encore une quantité de phase solide se prêtant à l'étude de sa composition.

Après filtrations à chaud à la trompe, des prises d'essai de solutions étaient prélevées le cas échéant, et les produits solides soumis au lavage et à la dessiccation.

C. — LAVAGE ET DESSICCATION DES PHASES SOLIDES

Certaines phases solides initiales ou finales (hydromagnésite, magnésie hydratée, carbonate neutre anhydre) se laissent laver à l'eau chaude, l'alcool, l'éther, puis sécher à 100° sans décomposition sensible.

D'autres ne peuvent être lavées qu'à l'eau froide (CO_3Mg , $3\text{H}_2\text{O}$), ou n'être séchées qu'à l'air. D'autres, enfin ne peuvent être lavées même à l'eau froide (CO_3Mg , CO_3K^2 , $4\text{H}_2\text{O}$).

Chaque cas particulier a fait l'objet d'essais préliminaires que nous ne mentionnerons pas ; nous ne ferons que préciser le traitement subi par le produit solide des réactions.

Signalons toutefois que nous pouvions nous apercevoir qu'une phase était détruite complètement par lavage en examinant aux rayons X la phase non lavée.

D. — MÉTHODES D'ANALYSE

I. — Analyse chimique.

La plus grande partie du travail analytique a porté sur les résidus solides de décomposition ; dans certains cas les solutions-mères de ces résidus ont aussi été examinées. En outre, les matériaux mis en œuvre, sels et solutions salines, ont toujours été contrôlés analytiquement. Les résidus solides de décomposition ont été analysés suivant deux méthodes différentes selon que ces résidus contenaient, ou non, du potassium ou des sulfates : l'une par voie sèche, l'autre par voie humide.

a) *Méthode d'analyse par voie sèche des carbonates de magnésium.* — La méthode ne convient qu'à des précipités secs, exempts d'impuretés alcalines ; elle a été particulière-

ment mise au point pour l'étude de la décomposition du trihydrate.

Nous avons appliqué au magnésium la méthode d'analyse des carbonates dont le principe est indiqué dans divers traités de chimie analytique ⁽¹⁾.

A la température de 700 à 800°, les carbonates neutres et basiques de magnésium se décomposent en magnésie, gaz carbonique et eau. Il suffit de recueillir et de doser les produits de la calcination de ces composés pour effectuer leur analyse complète.

Le gaz carbonique et l'eau ont été entraînés et dosés suivant le mode opératoire en usage dans les combustions organiques, la magnésie, résidu de la calcination, évaluée par pesée.

L'ensemble des appareils utilisés est représenté figure 3.

Il comporte :

a) un dispositif d'arrivée des gaz employés à entraîner le gaz carbonique et l'eau comprenant un manomètre détenteur de l'air M, et un régulateur de pression pour ces gaz E, constitué par un tube en U plongeant dans une éprouvette remplie d'un mélange d'eau et d'acide sulfurique.

b) Un appareil purificateur de ces gaz comportant un barboteur à acide sulfurique B₁, deux colonnes liquides horizontales Guichard G₁ et G₂, contenant l'une de la potasse à 50 o/o, l'autre de l'acide sulfurique et un compte-bulles à acide sulfurique S.

c) Un appareil pour la calcination constitué par un tube de quartz dépoli Q placé dans un four électrique. Ce tube est fermé à l'une de ses extrémités par un bouchon de caout-

⁽¹⁾ Voir en particulier, FRESSENIUS (27), TREADWEL (28). De nombreux chercheurs ont dosé par calcination l'un des composants MgO, CO₂, H₂O. FRIEDEL (29) et DAVIS (11) ont employé un tube à combustion à la sortie duquel ils recueillaient et pesaient l'eau et le gaz carbonique ; FRIEDEL achevait la décomposition du résidu par une deuxième calcination, et DAVIS dosait séparément la magnésie par calcination au moufle.

chouc laissant passer le tube abducteur des gaz et le tube de quartz contenant un couple thermoélectrique Ct ; l'autre extrémité du tube, effilée, s'adapte au système absorbant du gaz carbonique et de la vapeur d'eau.

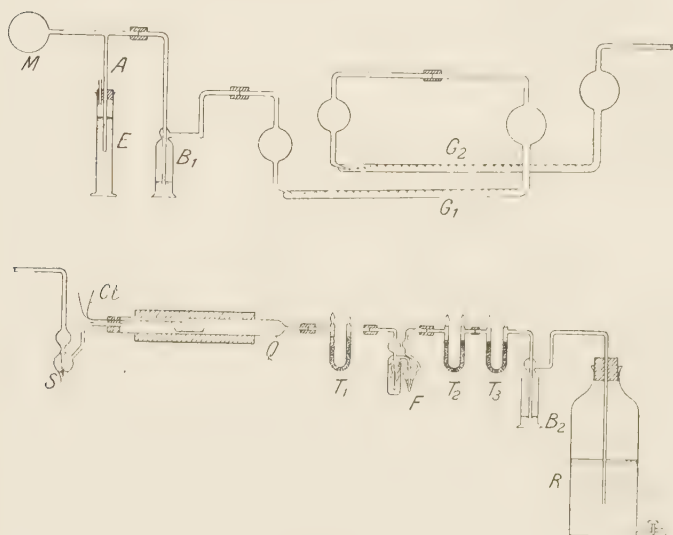


Fig. 3

d) Un système absorbant, composé d'un tube à ponce sulfurique T_1 , d'un flacon laveur Vigreux F contenant de la potasse à 50 o/o, de deux tubes absorbants T_2 et T_3 remplis à demi de pastilles de potasse, à demi de ponce sulfurique.

e) Un système régulateur de pression des gaz, équilibrant les pertes de charge dues principalement au flacon laveur Vigreux. Ce système est constitué par la grande bouteille fermée R, contenant de l'eau, munie d'une tubulure à sa base et d'un long tube abducteur des gaz plongeant dans l'eau. Cette bouteille est précédée d'un barboteur à acide sulfurique B_2 .

La nacelle contenant la substance à analyser était toujours

placée dans un pèse-filtre au cours des manipulations de pesées initiales et finales.

Le poids de la substance utilisée pouvait varier de 1 à 4 g.

Il a été nécessaire d'élever graduellement la température du four électrique pour éviter les projections. La température finale était maintenue pendant une ou deux heures ⁽¹⁾.

Afin de vérifier l'exactitude de la méthode et de déterminer sa précision, nous avons effectué une série d'essais sur un même échantillon de trihydrate CO^3Mg , $3\text{H}^2\text{O}$, préparé suivant les indications qui seront données page 27.

Le tableau I groupe les résultats obtenus. Les valeurs théoriques calculées d'après la formule CO^3Mg , $3\text{H}^2\text{O}$ (dernière colonne du tableau) et les valeurs moyennes relatives aux essais (8^e colonne) ne concordent pas exactement; leurs divergences proviennent d'une légère déshydratation de l'échantillon soumis aux essais.

L'exactitude de la méthode se trouve vérifiée par le fait que, ne dosant rien par différence, le total des pourcentages de divers composants est égal à $100 \pm 0,2$. Cette vérification n'a de sens que si la décomposition du carbonate est complète: nous nous sommes assuré qu'il en était bien ainsi en dosant la magnésie du résidu fixe par transformation en pyrophosphate de magnésium.

La moyenne des valeurs ainsi trouvées (8^e colonne, 5^e ligne) concorde exactement avec celle des valeurs trouvées directement par pesée du résidu (même colonne, 1^{re} ligne).

La précision de la méthode est satisfaisante: la magnésie est déterminée à moins de 1 0/00 près; les erreurs commises sur les teneurs en eau et gaz carbonique sont de l'ordre de celles trouvées dans les combustions organiques, soit de 3 0/00; les rapports $\frac{\text{CO}^2}{\text{MgO}}$ et $\frac{\text{H}^2\text{O}}{\text{MgO}}$ se trouvent également déterminés à 3 0/00 près.

(1) La légèreté de certains des matériaux analysés et la position du couple thermoélectrique ont nécessité un appareil d'assez grande dimension, où l'entraînement des gaz était lent.

TABLEAU I

Exactitude et précision de la méthode d'analyse par voie sèche, des carbonates de magnésium, vérifiées sur diverses prises d'essai d'un même échantillon du sel $\text{CO}^3\text{Mg}, 3\text{H}^2\text{O}$.

Données analytiques relatives aux diverses prises d'essai							Valeurs moyennes	Erreurs absolues	Erreurs relatives	Valeurs théoriques
N° d'ordre des essais	1	2	3	4	5	6	7			
Poids de la prise d'essai en grammes.	3,5057	3,5707	4,0141	3,3238	3,1551	3,4482	3,2129			
Composition centésimale. $\left\{ \begin{array}{l} \text{MgO} \\ \text{CO}^3 \\ \text{H}^2\text{O} \\ \text{Total.} \end{array} \right.$	29,24	29,22	29,24	29,21	29,21	29,22	29,24	0,02	< 1 0/00	29,14
	31,97	31,94	31,83	31,87	31,93	31,90	31,92	0,09	< 3 0/00	31,80
	38,91	38,90	38,94	38,96	39,02	38,86	39,00	0,08	< 2 0/00	39,06
	100,12	100,06	100,01	100,04	100,16	99,98	100,16			100,00
MgO o/o par dosage au pyrophosphate.	29,28	29,28	29,25	29,17	29,18	29,20	29,22	0,06	< 2 0/00	29,14
Rapports moléculaires. $\left\{ \begin{array}{l} \text{CO}^3 \\ \text{MgO} \\ \text{H}^2\text{O} \\ \text{MgO} \end{array} \right.$	1,002	1,002	0,998	1,000	1,002	1,001	1,001	0,003	< 2 0/00	1,000
	2,978	2,978	2,982	2,985	2,989	2,976	2,984	0,007	< 3 0/00	3,000

La méthode appliquée à l'analyse des résidus de décomposition du trihydrate s'est montrée aussi satisfaisante. Nous donnons tableau II, les résultats détaillés de quelques analyses prises dans la longue liste de celles qui seront données ultérieurement. L'identité de la teneur en magnésie trouvée par calcination (1^{re} ligne) et celle calculée d'après dosage au pyrophosphate (5^e ligne) montre que la décomposition à 700°-800° est aussi complète pour les carbonates basiques et le carbonate neutre anhydre que pour le carbonate neutre trihydraté.

b) *Méthode d'analyse, par voie humide, des carbonates de magnésium.* — Les analyses de carbonates de magnésium contenant des impuretés alcalines, des carbonates doubles de magnésium et de potassium et des sulfates ont pu être effectuées sur une seule prise d'essai, en dosant le gaz carbonique, la basicité totale, la magnésie et le radical SO_4 . La différence entre la basicité totale et celle due à la magnésie donne la potasse, l'eau est évaluée par différence.

Le gaz carbonique a été dosé suivant la méthode par voie humide de Fresenius-Classen (30). Nous rappelons pour mémoire qu'elle consiste à décomposer à chaud les carbonates par un acide et à entraîner le gaz carbonique libéré par un courant d'air jusqu'à un système de tubes absorbants.

Afin d'évaluer la basicité totale de la solution, nous avons utilisé pour la décomposition du carbonate une quantité déterminée d'acide chlorhydrique normal. L'acide en excès était titré en retour par la potasse normale.

Dans la liqueur neutre obtenue, convenablement ajustée à un volume déterminé, deux prises d'essai permettaient de doser la magnésie sous forme de pyrophosphate de magnésium et les sulfates sous forme de sulfate de baryum.

L'appareil utilisé au dosage du gaz carbonique est l'appareil classique décrit dans les traités de chimie, nous n'entreons pas dans les détails de sa description ni de son utilisation. Nous préciserons cependant que le système absorbant

TABLEAU II
*Exactitude de la méthode d'analyse par voie sèche du carbonate neutre anhydre
 et des carbonates basiques de magnésium.*

Nature de la substance analysée	CO ² Mg théorique	Essai 8 Série 20 jours	5MgO.4CO ² .5H ² O théorique	Essai 3 Série 6 jours	Essai 8 Série 4 jours	Essai 8 Série 2 jours
Composition centésimale.	MgO	47,37	43,11	42,87	42,85	42,73
	CO ²	51,45	37,63	37,62	38,16	37,94
	H ² O	1,39	19,26	19,74	19,23	19,67
	Total	100,00	100,00	100,23	100,24	100,34
MgO o/o par dosage au pyrophosphate . . .						
		47,43	43,11	42,84	42,81	42,64
Rapports moléculaires.	$\frac{\text{CO}^2}{\text{MgO}}$	0,995	0,800	0,804	0,815	0,813
	$\frac{\text{H}^2\text{O}}{\text{MgO}}$	0,066	1,000	1,03	1,00	1,03

était pris à l'appareil de décomposition par voie sèche précédemment décrit auquel nous ajoutions un 2^e tube à ponce sulfurique. Le système purificateur de l'air était constitué par la colonne à potasse liquide de ce même appareil.

Les prises d'essai ont été de 1 à 3 g., correspondant à l'utilisation de 50 cm³ d'acide chlorhydrique normal.

Nous donnons, tableau III, les résultats de l'analyse de plusieurs essais prélevés sur un même échantillon du carbonate double de magnésium et de potassium CO^3Mg , CO^3K^2 , $4\text{H}^2\text{O}$.

TABLEAU III

Exactitude de la méthode d'analyse par voie humide, des carbonates doubles de magnésium et de potassium.

Indications relatives aux prises d'essai		1 ^{er} essai	2 ^e essai	3 ^e essai	Valeur moyenne	Valeur théorique
Composition centésimale.	MgO	13,70	13,64	13,69	13,68	13,69
	CO ²	29,73	29,92	29,82	29,82	29,87
	K ² O	31,75	31,94	31,75	31,81	31,98
	H ² O	24,82	24,50	24,74	24,68	24,46
Rapports moléculaires.	$\frac{\text{CO}^2}{\text{MgO}}$	1,99	2,01	2,00	2,00	2,00
	$\frac{\text{K}^2\text{O}}{\text{MgO}}$	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00
	$\frac{\text{H}^2\text{O}}{\text{MgO}}$	4,05	4,02	4,04	4,04	4,00

L'accord des valeurs théoriques et de celles trouvées montre que cette méthode d'analyse est correcte ; mais il est bien certain que la détermination de la teneur en potasse

devient imprécise lorsque cette teneur diminue dans les matières soumises aux essais.

En l'absence de potassium et en présence de sulfate, la différence entre la basicité et la teneur en magnésie change de sens et donne la teneur en sulfate. Le parfait accord entre la valeur ainsi trouvée et celle donnée par détermination directe ⁽¹⁾ montre que la méthode d'analyse est parfaitement correcte dans tous les cas.

Cette méthode d'analyse a pu être utilisée dans le cas de composés humides et dans celui de solutions.

Ajoutons encore que les solutions de sulfate de magnésium initiales étaient analysées par évaporation à siccité, et que, dans les solutions de bicarbonate de magnésium, la magnésie était dosée par simple acidimétrie à l'aide d'acide décimormal.

II. — Méthode d'examen par les rayons X.

L'étude de la structure cristalline des poudres par les rayons X a été effectuée suivant la méthode Debye-Scherrer et Hull, dont le principe est bien connu.

Pour un appareil donné, les positions des raies d'un diagramme et leurs intensités relatives sont caractéristiques de la substance. Dans le spectre d'un mélange, les diagrammes caractéristiques de chacun des corps purs se conservent. Nous avons, par suite, utilisé les spectres pour caractériser nos poudres par comparaison des diagrammes entre eux, et avec des diagrammes de substances-étalons susceptibles de se former dans les réactions envisagées. Ces substances étaient identifiées chimiquement (carbonates neutres ou doubles de magnésium) ou physiquement par mesure de l'indice de réfraction (hydromagnésite de Chypre) ⁽²⁾.

(1) Où, en d'autres termes, le fait que la teneur en potassium, évaluée par différence, se trouve être sensiblement nulle (v. tableau XXX).

(2) Cette identification est due à M. Orcl, Sous-Directeur du Laboratoire de Minéralogie au Muséum d'Histoire Naturelle.

La présence de raies nouvelles, si faibles et si rares soient-elles, révèlent la présence d'un corps nouveau. En faisant alors varier les conditions expérimentales de la réaction d'une manière continue, l'ensemble des raies nouvelles devient de plus en plus intense et de plus en plus nombreux, puis reste identique à lui-même, et disparaît ensuite. La succession des spectres identiques obtenus à un moment donné constitue une véritable image du palier de composition fixe alors généralement obtenu. Ces spectres sont caractéristiques du composé nouveau.

Un spectre très net et très intense est un indice de pureté d'un composé. Toutefois une impureté, ou plus généralement une deuxième phase solide, ne se manifeste pas toujours nettement. Amorphe, elle ne fait qu'affaiblir le spectre principal, quel que soit son pourcentage. Mal cristallisée ($\text{Mg}(\text{OH})^2$ formée par précipitation immédiate, par exemple) ses raies ne deviennent visibles que pour des proportions notables (10 à 20 o/o). Très bien cristallisée (CO^3Mg), ses raies intenses n'apparaissent que pour une teneur d'environ 5 o/o.

L'aspect du cliché renseigne en outre sur le degré de cristallisation des composés étudiés. La substance est dite amorphe si son spectre est vide de raies; ces dernières sont floues lors d'une cristallisation imparfaite. Un spectre très net indique que la substance est constituée de cristaux infiniment petits et bien formés. Les microcristaux de quelques dixièmes de millimètres sont décelés par la présence de taches noires. Il arrive que les deux phases d'une même préparation se distinguent par leur état de cristallisation, l'une se présentant sous l'aspect de raies floues, l'autre de raies formées de taches noires.

Tous ces renseignements : identification à des substances connues, apparition de raies nouvelles, degré de cristallisation ont permis d'orienter pas à pas nos recherches.

Nous ne préciserons que quelques points de la technique utilisée, qui est bien connue.

La substance à étudier a été en général collée sur un bâtonnet de verre à l'aide d'une colle anhydre (dissolution de caoutchouc dans la benzine) ne donnant pas de spectre aux rayons X. Les composés susceptibles de s'altérer sensiblement à l'air (substances déliquescentes des phases non lavées, substances desséchées dans des conditions spéciales) ont été introduits dans un petit tube de verre scellé de parois très minces.

Le rayonnement utilisé a été celui d'une anticathode de cuivre filtré par du nickel.

Un générateur donnant 10 milliampères sous 28 kilovolts, et un temps de pose de 1 h. 1/2, permettaient d'obtenir des diagrammes suffisamment intenses pour être comparés facilement.

CHAPITRE II

ORIGINE, MODE DE PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DES MATÉRIAUX UTILISÉS

Nous avons utilisé comme matières premières les carbonate et bicarbonate de potassium, le sulfate de magnésium purs du commerce, et des carbonates de magnésium préparés au laboratoire. Pour obtenir les sels CO^3Mg , $3\text{H}^2\text{O}$ et CO^3Mg , CO^3K^2 , $4\text{H}^2\text{O}$, nous sommes partis d'une solution de bicarbonate de magnésium.

A. — PRÉPARATION DE LA SOLUTION DE BICARBONATE DE MAGNÉSIUM

Du carbonate commercial (magnésie blanche) pur était délayé dans l'eau distillée, et l'on faisait barboter dans cette bouillie un courant de gaz carbonique. Il a été utilisé à cet effet 2 ballons de 2 litres disposés en batteries. Afin d'obtenir une solution riche en bicarbonate de magnésium — 0,25 à 0,3 molécule par litre — la durée de préparation était d'environ 3 semaines (1). La dissolution était contrôlée analytiquement (voir page 23). La solution obtenue devait être utilisée immédiatement après filtration.

(1) Des essais de dissolution sous pression dans un autoclave n'ont pas donné une amélioration sensible de la vitesse de la réaction.

B. — PRÉPARATION DU CARBONATE NEUTRE TRIHYDRATÉ ⁽¹⁾

La solution de bicarbonate de magnésium contenue dans de grandes conserves, placées dans une étuve biologique, réglée pour 35°-37°, laissait déposer lentement des cristaux de trihydrate.

Au bout de 4 à 5 jours, les eaux-mères étaient séparées par filtration ; le sel était lavé à l'eau distillée et séché pendant 1 jour à la température de sa préparation. Le sel, ainsi obtenu, était de composition assez constante. Nous donnons tableau IV, les résultats d'analyses par voie sèche des diverses préparations effectuées en vue d'étudier la décomposition de ce sel.

TABLEAU IV

Analyse de diverses préparations du sel CO^3Mg , $3\text{H}^2\text{O}$.

N° d'ordre des préparations	1	2	3	4	5	6	Valeurs moyennes
Rapports moléculaires. $\left\{ \begin{array}{l} \frac{\text{CO}^2}{\text{MgO}} \\ \frac{\text{H}^2\text{O}}{\text{MgO}} \end{array} \right.$	0,9985	0,9992	1,003	1,000	0,9990	0,9999	1,000
	2,978	2,967	2,985	2,982	2,982	2,984	2,979

Le rapport $\frac{\text{H}^2\text{O}}{\text{MgO}}$ est constamment inférieur à sa valeur théorique 3,000 ; le sel est légèrement déshydraté au cours de ce mode de préparation. Il est rigoureusement neutre ;

⁽¹⁾ Préparation classique signalée pour la première fois par Berzelius ⁽²⁾.

en effet, l'erreur relative commise sur le rapport $\frac{\text{CO}^2}{\text{MgO}}$ ne dépasse pas 3 o/oo ce qui correspond à la précision des analyses.

C. — PRÉPARATION DU SEL CO^3Mg , CO^3K^2 , $4\text{H}^2\text{O}$

Les divers modes de formation connus ont été étudiés par Knorre (25). H. Sainte-Claire Deville (26) a obtenu ce sel en faisant digérer à 60°-70° de la magnésie blanche ou du carbonate CO^3Mg , $3\text{H}^2\text{O}$ avec du bicarbonate de potassium, ou en précipitant un sel de magnésium par du bicarbonate de potassium. Ce sel peut aussi être obtenu par action d'un sel de magnésium sur un carbonate alcalin (25). Au cours de ces réactions, les précipités formés ne sont pas en général homogènes ; à côté de gros cristaux de sel double peuvent subsister de la magnésie blanche non transformée ou précipitée, ou des sels de potassium formés par double décomposition. Ces sels sont relativement peu solubles dans les solutions de carbonate de potassium concentrées ; ils ne peuvent être enlevés par lavage à l'eau, car le sel double ne supporte pas sans décomposition le contact prolongé de l'eau.

Nous avons pu éviter ces inconvénients en préparant le sel double à partir d'une solution de bicarbonate de magnésium et de solutions de carbonate et de bicarbonate de potassium. Il était en outre, nécessaire d'obtenir ce sel en gros cristaux susceptibles de se laisser sécher entre des papiers, ou laver très rapidement à l'eau, l'alcool et l'éther.

I. — Essais préliminaires.

A cet effet, nous avons fait une série d'essais, les uns à 15°-20°, les autres à 70°-75°, en fonction des concentrations des

mélanges en bicarbonate de magnésium, et en bicarbonate et carbonate de potassium. Les titres des solutions mises en œuvre étaient les suivants : 0,25M pour la solution de bicarbonate de magnésium ; 2M pour la solution de bicarbonate de potassium ; 5M pour la solution de carbonate de potassium.

Lorsqu'on verse la solution de bicarbonate de magnésium dans les solutions alcalines, un louche se produit qui disparaît dans certains cas, les seuls retenus dans ces essais. Dans la solution limpide obtenue se forment lentement des cristaux ou des flocons. Ces cristaux ont été séparés de leurs eaux-mères par filtration, séchés sur des papiers et analysés tels quels. Les résultats obtenus sont groupés dans les tableaux V et VI.

Les premières lignes donnent des renseignements sur la composition de la solution ; les dernières sur l'aspect des cristaux, leur spectre de rayons X et leur composition. Celle-ci est exprimée par les rapports moléculaires $\frac{\text{CO}^2}{\text{MgO}}$; $\frac{\text{K}^2\text{O}}{\text{MgO}}$ et $\frac{\text{H}^2\text{O}}{\text{MgO}}$. A côté de ces rapports figurent aussi le rapport $\frac{\text{CO}^2}{\text{Basicité totale}}$ qui indique si les précipités sont basiques, neutres ou acides. Lorsque ce rapport est à peu près égal à 1 et que le rapport $\frac{\text{K}^2\text{O}}{\text{MgO}}$ est supérieur à 1, c'est que les cristaux du sel double CO^3Mg , CO^3K^2 , $4\text{H}^2\text{O}$ ont retenu de l'eau-mère ⁽¹⁾.

Les spectres de rayons X seront désignés par les initiales suivantes :

T	pour CO^3Mg , $3\text{H}^2\text{O}$,
CC	pour CO^3Mg , CO^3K^2 , $4\text{H}^2\text{O}$,
CCH	pour CO^3Mg , CO^3HK , $4\text{H}^2\text{O}$,
M	pour $\text{Mg}(\text{OH})^2$,
A	pour le spectre de l'hydromagnésite.

(¹) Les diagrammes de rayons X ne révèlent aucune autre phase que le carbonate double.

TABLEAU V

*Formation de divers sels dans le système MgO , K_2O , CO_2 , H_2O à 15°-20°
en fonction de la concentration de la solution initiale.*

Numéro d'ordre des essais		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Composition de la solution.	Solutions utilisées :									
	CO^2K^2 à 5 mol./lit.	400	200		100	100	100	200	100	
	CO^2HK à 2 mol./lit.	50	50	100	100	200	100	100	100	100
	$(\text{CO}^2\text{H})^2\text{Mg}$ à 0,25 mol./lit.									
	Composition calculée :									
	Composants en mol./lit.									
	CO^2	4,50	4,10	3,5	2,75	2,00	2,50	1,5	1,25	0,5
	K^2O	4,44	4,00	3,33	2,50	1,66	2,00	0,66	0,50	
	MgO	0,028	0,050	0,083	0,125	0,166	0,083	0,083	0,125	0,25
	$\frac{\text{CO}^2}{\text{basicité}}$	1,00	1,01	1,02	1,04	1,09	1,20	2,00	2,00	2,00
Examen des cristaux formés.	Dimensions des cristaux	petits	petits	petits	petits	moysens	moysens	gros	gros	moysens
	Spectre X	CC		CC			C@	CCH	CCH	T
	$\frac{\text{CO}^2}{\text{basicité}}$	1,01	1,02	1,01	1,01	0,99	1,00	1,32	1,33	1,00
	Composition chimique en rapports moléculaires.	2,59	2,46	2,51	2,34	2,28	2,08	2,00	2,01	1,00
	$\frac{\text{K}^2\text{O}}{\text{MgO}}$	1,41	1,45	1,48	1,28	1,03	1,07	0,51	0,53	0,00
	$\frac{\text{H}^2\text{O}}{\text{MgO}}$									
		9,77	9,70	10,24	9,38	4,13	4,13	4,37	4,58	2,98

L'examen des tableaux V et VI montre que dans le système CO^2 , MgO , K^2O , H^2O à côté des zones de formation des sels CO^3Mg , $3\text{H}^2\text{O}$ et CO^3Mg , CO^3HK , $4\text{H}^2\text{O}$ étudiées par Engel (32), Nanty (33), il y a lieu d'envisager celle de CO^3K^2 , CO^3Mg , $4\text{H}^2\text{O}$. Cette zone est celle de solutions assez riches en carbonate de potassium et assez pauvres en bicarbonate de potassium.

Lorsque la température passe de 20° à 75° , le système évolue, les cristaux du sel CO^3Mg , CO^3K^2 , $4\text{H}^2\text{O}$ grossissent, le domaine du sel CO^3Mg , CO^3HK , $4\text{H}^2\text{O}$ diminue et fait place à celui de CO^3Mg , $3\text{H}^2\text{O}$.

Le trihydrate ne subsiste d'ailleurs que dans les solutions assez riches en bicarbonate de potassium, et fait place, dans les solutions diluées, à la magnésie blanche.

Ces résultats nous conduisent à une bonne méthode de préparation du sel CO^3Mg , CO^3K^2 , $4\text{H}^2\text{O}$: la composition de la préparation n° 3 du tableau VI est, en effet, très voisine de la composition théorique de ce sel.

II. — Technique de la préparation.

La préparation du sel CO^3Mg , CO^3K^2 , $4\text{H}^2\text{O}$ en beaux cristaux doit être conduite avec assez de soins. Il y a lieu de laver à l'eau bouillante les vases servant à la préparation. Au mélange bouillant de 1 volume de solution de carbonate de potassium à 5 mol./lit., et 1 volume de solution de bicarbonate de potassium à 2 mol./lit., on ajoute 1 volume de solution froide de bicarbonate de magnésium à 0,25-0,30 mol./lit. La liqueur-mère ainsi formée se trouve alors à la température de 70 - 75° . Elle doit y être maintenue pendant environ 8 heures. Les cristaux de sel double apparaissent généralement d'eux-mêmes après une demi-heure et croissent lentement ensuite si l'on a pris soin d'agiter très légèrement la liqueur-mère. Une agitation brutale entraînerait la formation rapide de petits cristaux.

Les gros cristaux obtenus, après filtration à la trompe, ont été lavés rapidement à l'eau, l'alcool et l'éther.

L'analyse de ces cristaux a conduit aux résultats déjà donnés tableau III, page 22 et qui montrent que le sel ainsi préparé est pur.

La précipitation du magnésium y est totale, la solubilité du sel double à froid dans les eaux-mères étant extrêmement faible. Les eaux-mères convenablement concentrées peuvent servir à nouveau.

D. — PROPRIÉTÉS DES MATÉRIAUX UTILISÉS

Nous donnerons ci-après quelques propriétés des sels CO^3Mg , $3\text{H}^2\text{O}$ et CO^3Mg , CO^3K^2 , $4\text{H}^2\text{O}$ susceptibles de nous renseigner sur leur manière de se comporter pendant le lavage et la dessiccation.

Etude de quelques propriétés de CO^3Mg , $3\text{H}^2\text{O}$

1° *Action de l'eau.* — Le trihydrate est stable dans l'eau froide. Traité à l'eau chaude, il donne de la magnésie blanche ; après 3 heures d'ébullition à l'eau, le résidu obtenu présente après dessiccation à 100° des rapports moléculaires $\frac{\text{CO}^2}{\text{MgO}}$ et $\frac{\text{H}^2\text{O}}{\text{MgO}}$ respectivement égaux à 0,76 et 1,04. Le diagramme de rayons X du résidu, très net, est celui de l'hydromagnésite.

2° *Dessiccation à 100° .* — Séché à l'étuve à 100° , le carbonate a présenté un poids à peu près constant au bout de quatre jours. Le sel est resté neutre, mais a perdu à peu près la moitié de son eau comme le montrent les résultats d'analyse obtenus :

$$\frac{\text{CO}^2}{\text{MgO}} = 0,994; \quad \frac{\text{H}^2\text{O}}{\text{MgO}} = 1,55.$$

Le diagramme du trihydrate est très altéré, deux raies subsistent.

Etude de quelques propriétés de CO^3Mg , CO^3K^2 , $4\text{H}^2\text{O}$

1° *Action de l'eau.*— Ce sel est décomposé par l'eau, même à froid.

Nous avons traité 10 grammes de sel en fins cristaux retenant des eaux-mères par 2 litres d'eau à 18°-20° et à 100°.

A 18°-20°, après 2 jours de contact avec l'eau agitée mécaniquement de temps à autre, il y a eu formation d'un précipité, qui, filtré, lavé à l'eau froide et séché à l'alcool et à l'éther, a donné, après analyse, les résultats suivants :

$$\frac{\text{CO}^2}{\text{MgO}} = 0,80, \quad \frac{\text{K}^2\text{O}}{\text{MgO}} = 0,02, \quad \frac{\text{H}^2\text{O}}{\text{MgO}} = 2,38.$$

Le diagramme de rayons X indique de légères traces de trihydrate.

Dans la liqueur filtrée des cristaux de trihydrate ont précipité lentement.

Le sel double s'est donc transformé en un précipité basique amorphe de rapport moléculaire $\frac{\text{CO}^2}{\text{MgO}}$ analogue à celui de la magnésie blanche et en trihydrate.

Le résidu d'hydrolyse du sel double, obtenu après une demi-heure d'ébullition et d'agitation mécanique, est un mélange mal défini d'hydrocarbonate et de magnésie hydratée.

Le diagramme de rayons X de ce mélange présente en effet deux raies floues caractéristiques de la magnésie hydratée ; sa composition est la suivante :

$$\frac{\text{CO}^2}{\text{MgO}} = 0,36, \quad \frac{\text{K}^2\text{O}}{\text{MgO}} = 0,00, \quad \frac{\text{H}^2\text{O}}{\text{MgO}} = 1,14.$$

2° *Dessiccation à 100°.* — Desséché à l'étuve à 100° jusqu'à poids à peu près constant, le sel perd plus des 3/4 de son eau et un peu de son gaz carbonique. L'analyse du résidu montre que les rapports moléculaires $\frac{\text{CO}^2}{\text{basicité}}$ et $\frac{\text{H}^2\text{O}}{\text{MgO}}$ tombent respectivement à 0,95 et 0,83.

Le diagramme du sel double est complètement altéré.

Ainsi le trihydrate ne pourra être lavé et séché qu'à froid. Cependant, après lavage à l'alcool et à l'éther et dessiccation à chaud, le résidu donnerait encore un rapport $\frac{\text{CO}_2}{\text{MgO}}$ correct, qui, le cas échéant, pourrait déceler la présence du trihydrate non décomposé.

Le sel double ne pourra être lavé sans décomposition partielle à l'eau, même froide ; il y aura lieu de le rechercher dans les précipités non lavés, séchés à froid.

CHAPITRE III

ÉTUDE DU SYSTÈME MgO , CO_2 , H_2O DE 100 A 200°

A) EN TUBES SCELLÉS

Nous avons étudié assez complètement le système MgO , CO_2 , H_2O en tubes scellés aux températures comprises entre 100 et 200° en prenant comme système initial le carbonate trihydraté CO_3Mg , $3\text{H}_2\text{O}$; quelques essais ont aussi été effectués à partir d'une solution de bicarbonate de magnésium.

1. — Décomposition du trihydrate CO_3Mg , $3\text{H}_2\text{O}$.

La décomposition du trihydrate CO_3Mg , $3\text{H}_2\text{O}$ a été spécialement étudiée à la température de 100° en fonction du temps et des masses de trihydrate introduites dans un volume donné.

Les conditions expérimentales étaient les suivantes : la série de 8 tubes d'un volume égal à 100 cm³ environ chargés de quantité de trihydrate variant de 1 à 40 g. ⁽¹⁾ était maintenue à 100° pendant un même laps de temps variable d'une série d'essais à l'autre, et qui a pris les valeurs de 3 heures, 1 jour, 2 jours, 4 jours, 8 jours, 20 jours et 40 jours.

Les résidus solides de la décomposition ont été lavés à l'alcool, l'éther, puis examinés aux rayons X. Ils ont été analysés par voie sèche (voir p. 15) après séchage à 110°. Dans le cas où l'aspect du résidu et son diagramme accusaient la présence du trihydrate non décomposé, l'analyse a été faite sur le contenu brut du tube, sans lavage, ni dessiccation.

Les résultats obtenus ont été groupés dans les tableaux VII à XIV.

⁽¹⁾ La limite inférieure est imposée par la quantité de résidu minimum nécessaire aux analyses ; la limite supérieure par la non-résistance des tubes aux pressions alors développées (20 atm. environ).

TABLEAU VII

Décomposition du trihydrate en fonction des quantités de sel introduites dans un volume de 100 cm³ à 100°.

DURÉE DES ESSAIS : 3 HEURES

Numéro d'ordre des essais	1	2	3	4	5	6
Masses de trihydrate relatives à un volume de 100 cm ³	1,53	1,69	3,07	6,40	21,2	35,7
Examen de la phase solide. Spectre X Rapports moléculaires. $\left. \begin{array}{l} \text{CO}_2 \\ \text{MgO} \\ \text{H}_2\text{O} \\ \text{MgO} \end{array} \right\}$	T	T	T	T	T	A
Pressions gazeuses en atm . . .)	1,003	1,003	1,001	1,001	1,001	0,819
	2,98	2,90	2,95	2,91	2,85	2,89
	nulle	nulle	nulle	nulle	nulle	18,4
		$\leq 0,1$	$\leq 0,1$	$\leq 0,1$	< 1	1
Existence d'une phase liquide.	Pas de phase liquide.					Phase liquide.

De la première à la cinquième ligne, figurent successivement les numéros d'ordre des essais, les quantités de trihydrate mises en œuvre rapportées à un volume de tube de 100 cm^3 ; les spectres révélés par examen des diagrammes de rayons X ⁽¹⁾, et les rapports moléculaires $\frac{\text{CO}^2}{\text{MgO}}$ et $\frac{\text{H}^2\text{O}}{\text{MgO}}$. Des indications relatives à l'existence d'une phase liquide sont données ensuite (8^e ligne) ainsi que les tensions de vapeur d'eau et de gaz carbonique (6^e et 7^e lignes).

ANNEXE AU TABLEAU VII

Décomposition du trihydrate avec addition de 1 cm^3 d'eau dans chaque tube de 100 cm^3

DURÉE DES ESSAIS : 3 HEURES

Numéro d'ordre des essais	1	2	3	4	
Masses de trihydrate dans un volume de 100 cm ³	1,54	3,15	6,8	21,6	
Examen de la phase solide. {	Spectre X				
	A	A	A	A	
	Rapports moléculaires {				
	$\frac{\text{CO}^2}{\text{MgO}}$	0,833	0,835	0,836	0,842
	$\frac{\text{H}^2\text{O}}{\text{MgO}}$	1,12	1,22	1,22	1,26
Pressions gazeuses en atm. {	CO^2	0,6	1,2	2,4	8,5
	H^2O	1	1	1	1
Existence d'une phase liquide.	Phase liquide.				

⁽¹⁾ Rappelons que nous avons attribué aux spectres du trihydrate, de l'hydromagnésite, de la giobertite, les lettres T, A, G.

TABLEAU VIII

Décomposition du trihydrate en fonction des quantités de sel introduites dans un volume de 100 cm³ à 100°

DURÉE DES ESSAIS : 24 HEURES

Número d'ordre des essais	1	1 bis	2	3	4	5	5 bis	6	7	8
Masses de trihydrate relatives à un volume de 100 cm ³	0,75	1,02	1,42	2,96	4,80	6,07	7,4	8,5	20,0	33,6
Spectre X Examen de la phase solide. Rapports moléculaires. $\left\{ \begin{array}{l} \frac{\text{CO}^2}{\text{MgO}} \\ \frac{\text{H}^2\text{O}}{\text{MgO}} \end{array} \right\}$	T	T	T	T	T	T	A	A	A	A
	0,987	1,02	1,004	0,994	1,001	1,002	0,808	0,818	0,814	0,816
	2,82	2,88	2,86	2,86	2,89	2,84	2,37	1,06	1,06	1,04
Pressions gazeuses en atm. . . } CO ² H ² O	nulle	nulle	nulle	nulle	nulle	nulle	2,6	3,7	6,4	17,0
	0,1	0,1	0,2	0,2	0,4	0,5	1	1	1	1
Existence d'une phase liquide.	Pas de phase liquide.						Phase liquide.			

TABLEAU X
*Décomposition du trihydrate en fonction des quantités de sel
introduites dans un volume de 100 cm³ à 100°*

DURÉE DES ESSAIS : 4 JOURS

Numéro d'ordre des essais	1	2	2 bis	3	4	5	6	7	8
Masses de trihydrate relatives à un volume de 100 cm ³	1,01	1,79	2,82	3,5	5,8	7,4	11,4	18,5	27,9
Spectre X { Examen de la phase solide. CO² MgO Rapports moléculaires. H²O MgO }	T	T	T	A	A	A	A	A	A
	0,997	0,984	1,003	0,810	0,817	0,812	0,812	0,814	0,815
	2,84	2,79	2,84	1,012	1,016	1,018	1,024	1,018	1,004
Pressions gazeuses en atm	nulle	nulle	nulle	1,5	2,4	3,2	5,2	8,7	13,6
	0,1	0,4	0,7	1	1	1	1	1	1
Existence d'une phase liquide.	Pas de phase liquide.			Phase liquide.					

Ces résultats ont été en outre reportés sur les courbes A_1 et A_2 , (figures 4 et 5). Nous avons porté les rapports moléculaires $\frac{H^2O}{MgO}$ et $\frac{CO^2}{MgO}$, en fonction des masses de trihydrate introduites dans les tubes, chaque courbe ayant trait à une série d'essais de durée constante.

D'après ces courbes, nous avons pu tracer les diagrammes B_1 et B_2 (figures 6 et 7), où nous avons porté en ordonnées les rapports moléculaires $\frac{H^2O}{MgO}$ et $\frac{CO^2}{MgO}$ et en abscisses le temps, chaque courbe ayant trait à des masses de trihydrate constantes par rapport au volume des tubes. De nombreuses courbes, toutes de même allure auraient pu être tracées ; nous avons choisi celles relatives aux masses 1 g. et 30 g. voisines des masses limites étudiées.

Ces courbes permettent une interprétation facile des résultats obtenus :

La réaction se poursuit en trois stades :

1° Le trihydrate $CO^3Mg, 3H^2O$ subit d'abord une légère déshydratation ;

2° Lorsque la vapeur d'eau formée acquiert une certaine tension, probablement celle qui correspond à l'apparition de la phase liquide, il y a décomposition rapide du trihydrate avec formation d'hydromagnésite, d'eau et de gaz carbonique ;

3° Enfin, l'hydromagnésite se transforme lentement en carbonate anhydre CO^3Mg avec absorption de gaz carbonique et mise en liberté d'eau.

Considérons les courbes B_1B_2 , tracées en fonction du temps, plus faciles à lire. Suivons tout d'abord la courbe relative à une masse de trihydrate de 1 g.

I. — La légère déshydratation est mise en évidence par le fait que le rapport $\frac{H^2O}{MgO}$ est plus faible que pour le trihydrate (2,98), le rapport $\frac{CO^2}{MgO}$ correspondant reste cons-

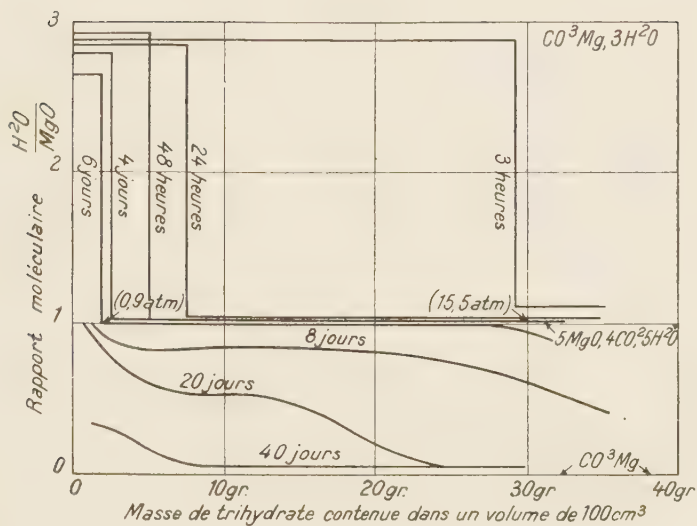
Courbes A_1 

Fig. 4

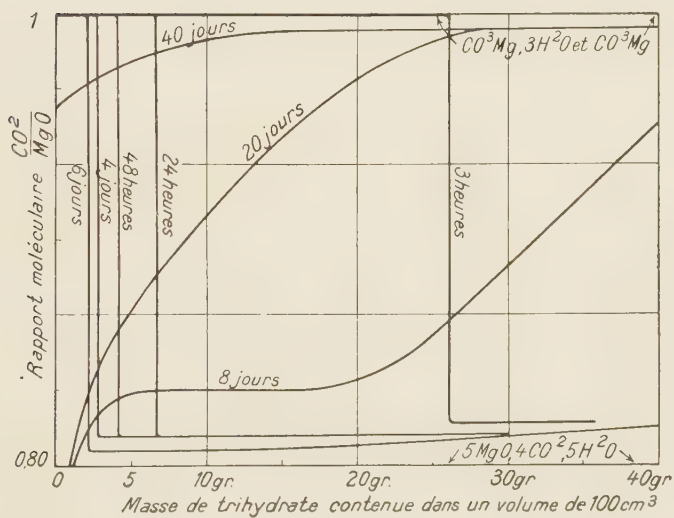
Courbes A_2 

Fig. 5

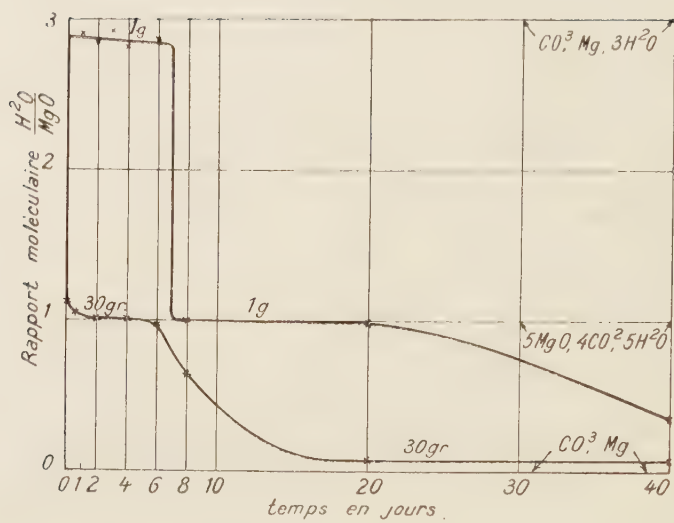
Courbes B_1 

Fig. 6

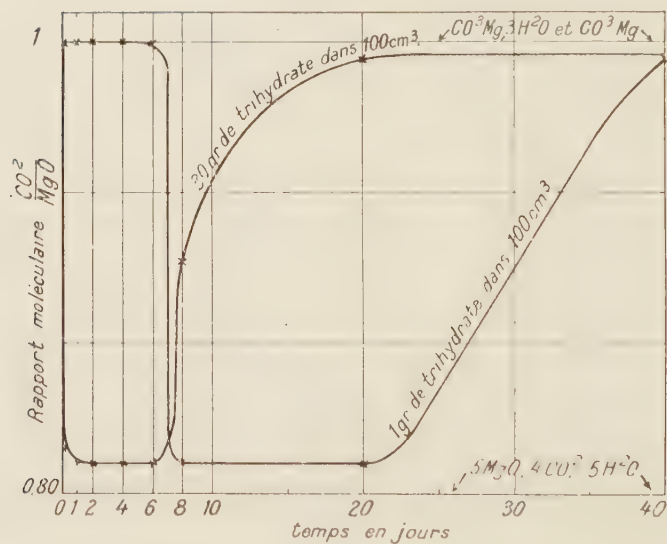
Courbes B_2 

Fig. 7

tant et égal à 1. L'évaluation du degré de déshydratation laisse à désirer, mais le fait qu'il y a déshydratation ne saurait être mis en doute; d'ailleurs, les tubes refroidis présentent des gouttelettes d'eau.

II. — Il y a ensuite transformation spontanée en carbonate basique : les rapports $\frac{H^2O}{MgO}$ et $\frac{CO^2}{MgO}$ tombent brusquement aux valeurs 1 et 0,8. La tension de vapeur calculée est généralement de 1 atmosphère au moment où la transformation va se produire. Cette valeur ne peut être obtenue avec précision, mais il est fort probable que la formation de l'hydromagnésite est liée à l'apparition de la phase liquide. Ce fait trouve une confirmation dans les résultats obtenus au cours d'essais qui ne figurent pas sur les courbes, mais sont portés en annexe au tableau VII (page 38). Dans ces essais, la transformation en hydromagnésite est réalisée en moins de 3 heures, grâce à l'addition de 1 cm³ d'eau au trihydrate de chaque tube. Citons encore l'expérience suivante : la transformation n'a pas lieu au bout de 6 jours dans un tube contenant 6 g. de trihydrate et muni de ponce sulfurique ⁽¹⁾ propre à absorber la vapeur d'eau ; dans le tube témoin, non pourvu de déshydratant, la transformation a lieu au bout de 2 jours.

La formation du carbonate basique est accusée par un palier de composition constante de durée égale à 12 jours pour lequel $\frac{H^2O}{MgO} = 1,05 \pm 0,02$ et $\frac{CO^2}{MgO} = 0,805 \pm 0,05$.

III. — Vient ensuite le troisième stade de la réaction de décomposition : la transformation de l'hydromagnésite en carbonate anhydre ; le rapport $\frac{H^2O}{MgO}$ tend vers 0, le rapport $\frac{CO^2}{MgO}$ tend vers 1. Au bout de 40 jours, ces rapports ont pris respectivement les valeurs 0,07 et 0,96.

(¹) Cette ponce sulfurique placée entre deux tampons de coton de verre était maintenue à distance voulue du trihydrate par un étrangement du tube.

Suivons maintenant la courbe relative à 30 g. de trihydrate : l'allure des phénomènes est sensiblement la même. Le palier de composition fixe de l'hydromagnésite, pour lequel les rapports $\frac{\text{CO}_2}{\text{MgO}}$ et $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{MgO}}$ gardent les valeurs 0,805 et 1,00, est toujours net. Cependant les transformations sont plus rapides que pour les tubes chargés de 1 g. La formation de l'hydromagnésite a déjà eu lieu au bout de 3 heures. Le palier de composition fixe ne dure que 4 jours, et, au bout de 20 jours, la transformation en carbonate anhydre est presque totale : le rapport $\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{MgO}}$ a pris la valeur 0,07 et le rapport $\frac{\text{CO}_2}{\text{MgO}}$ la valeur 0,99. Cette accélération a deux causes : d'une part, la formation de l'hydromagnésite a lieu plus tôt, car la tension de vapeur d'eau formée par déshydratation du trihydrate atteint plus vite la valeur de 1 atmosphère ; d'autre part, la transformation de l'hydromagnésite en carbonate anhydre, qui se fait avec absorption de gaz carbonique, est plus rapide parce que les pressions de gaz développées sont plus élevées.

Sur les courbes A_1 et A_2 , il est intéressant de considérer les paliers où la composition du carbonate basique reste constante quelle que soit la masse de trihydrate mise en œuvre, c'est-à-dire lorsque la pression de gaz carbonique varie de 1 à 16 atmosphères.

Par ailleurs, d'autres paliers se dessinent relativement à la formation du carbonate anhydre pour les courbes de 20 à 40 jours. La pression, calculée le long de ces paliers, varie entre 0,1 et 0,3 atmosphère, d'un tube à l'autre ; ces pressions n'étant évaluées qu'approximativement, il est impossible de décider si l'absorption de gaz carbonique est incomplète, ou si l'on a atteint une pression d'équilibre.

L'examen des tableaux montre aussi que l'interprétation des diagrammes de rayons X et celle des données analytiques concordent parfaitement.

La planche I reproduit quelques diagrammes des composés obtenus en suivant d'assez près les courbes 30 gr. Le premier diagramme représente le spectre du trihydrate initial; le deuxième a trait à l'essai de durée égale à 3 heures. Le troisième diagramme est celui du résidu de la décomposition en 4 jours; ce cliché est exactement identique à celui d'un échantillon d'hydromagnésite naturelle (hydromagnésite de Chypre (voir page 23). Dans le quatrième diagramme, relatif à l'essai de 6 jours, 2 raies de giobertite apparaissent. Enfin, le dernier diagramme est relatif à l'essai de 20 jours, c'est le spectre du carbonate anhydre, identique lui aussi à celui d'un échantillon naturel de giobertite (¹).

Conclusions relatives à l'étude de la décomposition du trihydrate à 100° en tubes scellés. — Cette étude nous a permis d'établir que l'hydromagnésite est un composé défini: l'existence de palier de composition constante sous une pression de gaz carbonique variant de 1 à 16 atmosphères constitue un premier argument.

Le deuxième est donné par l'existence de paliers de composition constante en fonction du temps, les vitesses d'évolution des composés CO^3Mg , $3\text{H}^2\text{O}$ et CO^3Mg se différenciant nettement de celle de l'hydromagnésite.

Les 20 résultats analytiques relatifs au palier de composition constante $\left(\frac{\text{CO}^2}{\text{MgO}} = 0,81 \pm 0,01 \text{ et } \frac{\text{H}^2\text{O}}{\text{MgO}} = 1,01 \pm 0,02 \right)$ conduisent à donner à ce composé la formule: 5MgO , 4CO^2 , $5\text{H}^2\text{O}$.

Nous avons pu montrer en outre que l'hydromagnésite se présente comme un corps instable à 100° sous des pressions de gaz carbonique supérieures à quelques dixièmes d'atmosphères, la giobertite étant la phase stable dans ces conditions.

(¹) Cet échantillon naturel était un fragment de la giobertite de Zlatibore, identifiée par St. Pavlovitch (31).

Il n'est pas impossible que l'hydromagnésite devienne stable pour des pressions inférieures.

L'étude de la décomposition du trihydrate a été poursuivie sommairement de 100 à 200°. L'allure des phénomènes reste la même qu'à 100°, à ceci près qu'il y a accélération des réactions avec la température.

II. — Décomposition d'une solution de bicarbonate de magnésium en tubes scellés à 100°.

Les résultats obtenus au cours de la décomposition d'une solution de bicarbonate de magnésium en tubes scellés sont représentés tableau XV.

TABLEAU XV

Décomposition en fonction du temps d'une solution de bicarbonate de magnésium de titre 0,25 mol./lit. à 100°.

Quantité de solution de bicarbonate dans un tube de 100 cm ³	10 cm ³		50 cm ³		
Durée des essais	2 jours	40 jours	2 jours	8 jours	40 jours
Spectre X	A	G	A	A	G
Teneur en MgO	43,28	46,67	43,49	44,06	47,39

Ils montrent que cette décomposition donne naissance à du carbonate anhydre (teneur théorique en MgO = 47,82) avec formation intermédiaire d'hydromagnésite (teneur théorique en MgO = 43,11).

On obtient donc à 100° les mêmes systèmes finaux, que le système initial soit constitué par la solution de bicarbonate de magnésium ou par le trihydrate $\text{CO}_3\text{Mg} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

B. — DÉCOMPOSITION DU TRIHYDRATE ET DU BICARBONATE
DE MAGNÉSIUM EN VASE OUVERT A L'ÉBULLITION

Nous avons vérifié qu'en vase ouvert le trihydrate dans l'eau et la solution de bicarbonate de magnésium donnent, par ébullition, de la magnésie blanche. L'hydromagnésite, formée en premier lieu, s'hydrolyse peu à peu, et donne de la magnésie hydratée conformément aux idées de Rinne (voir page 6).

La vitesse de la transformation de l'hydromagnésite en hydroxyde dépend des proportions d'hydromagnésite formée et d'eau, en d'autres termes, des quantités respectives de trihydrate initial et d'eau, ou de la concentration de la solution de bicarbonate de magnésium.

Il y a lieu de remarquer que les produits obtenus à partir de la solution de bicarbonate de magnésium ne présentent qu'un spectre à peine reconnaissable. Par ailleurs, ces produits séchés à 100° contiennent toujours plus d'eau que l'hydromagnésite; formés extrêmement rapidement ils doivent être voisins de l'état amorphe.

Conclusion générale relative à l'étude du système MgO , CO_2 , H_2O . — Dans la décomposition du trihydrate par l'eau, et dans celle du bicarbonate de magnésium en tubes scellés et en vase ouvert, il y a d'abord formation d'hydromagnésite. Ceci n'est pas surprenant: au début, dans les 2 cas, les conditions de milieu sont analogues: par élévation de température, il y a décomposition des sels dissous par départ du gaz carbonique de la solution. Ce départ est conditionné par la tension de 1 atm. qui règne à la surface du liquide. La concentration de la solution en acide carbonique est à peu près celle qui correspond à cette pression pendant toute la durée de la décomposition du sel en vase ouvert. En tubes scellés, la tension de gaz carbonique qui s'échappe, d'abord égale aussi à 1 atm., grandit peu à peu. Cette tension de

1 atm. est supérieure à la tension de dissociation du carbonate anhydre qui tendra à se former ensuite. Dans les 2 cas, l'hydromagnésite apparaît donc comme un terme intermédiaire de la formation de ce carbonate.

Cependant, la transformation en hydromagnésite achevée, les conditions deviennent essentiellement différentes dans les 2 cas. En tubes scellés, la solution contient toujours l'acide carbonique qui correspond aux pressions développées dans le tube. Ces pressions sont toujours supérieures dans les conditions de nos essais à la tension de dissociation de la giobertite ; il y a par suite formation de giobertite. En vase ouvert, la solution ne contient plus que l'acide carbonique correspondant à la pression du gaz carbonique de l'air. Cette dernière étant inférieure à la tension de dissociation du carbonate anhydre, celui-ci ne peut plus se former. Cette tension est aussi inférieure à la tension de dissociation de l'hydromagnésite, et, par suite, il y a hydrolyse de celle-ci et transformation en magnésie hydratée.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DU SYSTÈME MgO , CO_2 , K_2O , H_2O , DE 100 A 200°

A. — DÉCOMPOSITION DU CARBONATE DOUBLE CO_3Mg , CO_3K , $4\text{H}_2\text{O}$ PAR LES SOLUTIONS DE CARBONATE ET DE BICARBONATE DE POTASSIUM EN VASE CLOS

Nous avons étudié systématiquement, la décomposition de ce sel par des solutions de carbonate et de bicarbonate de potassium en vase clos, aux températures de 100°, 125°, 150°, 175° et 200° en fonction de la concentration des réactifs, du temps, et des masses de sel mis en œuvre (par rapport à un volume donné de solution).

Nous avons dû aussi tenir compte de la dimension des cristaux du sel initial, et d'autres facteurs moins bien déterminés, mis en évidence par le fait que les résultats ont différé, suivant que les essais ont été conduits dans des tubes scellés, ou bien dans une bombe métallique (voir page 11).

Le sel soumis aux essais a été obtenu suivant le mode opératoire précédemment indiqué (voir page 32). Utilisé tel quel dans les tubes scellés, il a été par contre tamisé et partagé en lots de grosseur différente au cours des essais effectués dans l'obus (grains ne passant pas sur le tamis 20 mailles/cm², grains compris entre les tamis 20 et 50, 50 et 100 mailles par cm² et grains pulvérisés). Les solutions alcalines utilisées : solution de carbonate neutre, ou solutions plus riches en acide carbonique que les solutions de carbonate neutre, ont été préparées à partir d'une solution de carbonate de potassium à 5 mol./lit. et d'une solution de bicarbonate de potassium à 2 mol./lit.

Ces solutions de carbonate et de bicarbonate de potassium,

étaient préparées à partir du sel commercial pur, dissous à froid dans l'eau. La solution de bicarbonate contenait toujours un peu de carbonate; elle était toutefois assez stable à froid. L'analyse a en effet donné, immédiatement après préparation pour le rapport $\frac{\text{CO}_2}{\text{K}_2\text{O}}$, une valeur de l'ordre de 1,95, et quelques mois après une valeur de l'ordre de 1,88.

Les concentrations des solutions ont varié dans de larges limites : les concentrations moléculaires des solutions en K_2O , ont pris les valeurs 1, 2, 3, et le rapport $\frac{\text{CO}_2}{\text{K}_2\text{O}}$ a varié de 1,95 à 1 en prenant les valeurs 1, 1,03, 1,08, 1,14, 1,25, 1,30, 1,50, 1,75 et 1,95.

Essais en tubes scellés. — Ces essais ont été effectués dans des tubes de 100 cm³ environ contenant 75 cm³ de solution et 2 g. 21 ou 4 g. 42 de carbonate double, soit, 0,1 ou 0,2 molécule de sel, par litre de solution.

Les tubes chargés de sel double étaient immédiatement scellés après introduction de la solution, et placés aussitôt dans le four à température constante.

Ils y étaient maintenus pendant des temps déterminés, considérés comme durée des essais. Ils étaient enfin refroidis à l'air et ouverts à la température d'environ 90°.

Les précipités étaient séparés de leurs solutions-mères par filtration à la trompe, lavés à l'eau chaude, séchés à l'alcool et à l'éther et examinés aux rayons X. Avant analyse, les dernières traces d'humidité et de desséchants ont été enlevées dans une étuve portée à 110°.

Par emploi de solutions alcalines concentrées aux températures supérieures à 150°, le verre se trouvait fortement attaqué. A 100° et 125°, il résistait bien et ses réactions propres ne semblaient pas sensiblement intervenir.

Résultats. — L'allure générale de la décomposition du carbonate double par les solutions de carbonate et de bicarbonate de potassium est bien représentée par les résultats

TABLEAU XVI

Influence de la concentration des solutions en carbonate et bicarbonate de potassium et de la température, sur la nature des résidus solides de la décomposition en tubes scellés du sel CO^3Mg , $\text{CO}^3\text{K}^2, 4\text{H}^2\text{O}$.

SEL DOUBLE MIS EN ŒUVRE : 0,100 mol./lit.

Rapport moléculaire $\frac{\text{CO}^2}{\text{K}^2\text{O}}$ de la solution initiale			1,00	1,03	1,08	1,14	1,33	1,90
Température et durée des essais	100° Durée des essais : un jour	1 2 3	C+A C+A M+CC	A C+A CC	A A CC	A A CC	A G+A CC	A A+G A+G GG
	125° Durée des essais : un jour	1 2 3	C M+C M	C+A C C	A C C	A+G C C	G+A G+A	G G
	150° Durée des essais : six heures	1 2 3	M+C M+C	C+A C	A+C C C	G+A G		
	175° Durée des essais : trois heures	1 2 3	M M+C	M M+C	B+G G C	B+G G		
	200° Durée des essais : une heure	1 2 3			C+M+G	M+G+B	G	

obtenus en examinant les diagrammes de rayons X⁽¹⁾, résultats qui sont groupés dans le tableau XVI.

De la brucite, de la giobertite, de l'hydromagnésite se forment par décomposition du sel double. Nous retrouvons un composé, le composé de spectre C, entrevu au cours d'essais préliminaires sur la formation des carbonates basiques, par double décomposition du sulfate de magnésium par le carbonate de potassium. Nous y décelons l'existence d'un nouveau sel : le composé B, qui se forme au sein de solutions moins concentrées que celles où prend naissance le composé C, et à température plus élevée que l'hydromagnésite et le composé C.

Les diagrammes caractéristiques des différents carbonates basiques formés au cours de la réaction sont reproduits planche II, à côté de la magnésie hydratée et du sel double initial.

Nous pouvons noter que la magnésie hydratée apparaît dans les solutions de carbonate neutre de potassium, et que nous rencontrons successivement en remontant vers les solutions plus acides : le composé C (solution de rapport $\frac{\text{CO}_2}{\text{K}_2\text{O}} = 1 \text{ à } 1,14$), le composé B (solution de rapport $\frac{\text{CO}_2}{\text{K}_2\text{O}} = 1,08 \text{ à } 1,14$), l'hydromagnésite et la giobertite (solution de rapport $\frac{\text{CO}_2}{\text{K}_2\text{O}} = 1,14 \text{ à } 1,90$). Nous verrons que ces composés se rangent aussi dans cet ordre, si l'on compare leur acidité.

Nous notons que le composé C se forme de préférence dans les solutions concentrées en carbonate de potassium. Nous verrons ultérieurement, qu'il convient de le considérer comme un sel double basique de potassium et de magnésium. A 100°, le sel double initial est stable dans les solutions concentrées, et l'hydromagnésite présente une large zone de formation dans les solutions diluées.

(1) Rappelons que nous avons attribué aux spectres de la brucite, de la giobertite, de l'hydromagnésite et du sel double initial les lettres M, G, A et CC.

A 125°, la zone de formation du composé C s'étend : c'est à cette température que nous effectuerons des essais analytiques en vue d'établir sa formule.

La transformation du composé C en giobertite, en fonction du temps à 125°, est mise en évidence par le tableau XIX (p. 63).

La même transformation a été observée pour le composé B, et pour l'hydromagnésite.

Ajoutons encore qu'une évolution notable des carbonates basiques en giobertite, est provoquée par augmentation de la quantité de sel mis en œuvre; un exemple en est donné au tableau XVIII (p. 62).

Cette évolution est accélérée par augmentation de la température; lente à 125°, elle devient de plus en plus rapide et vers 200°, le système tend, en un temps allant de 1 à 2 heures, vers un état stable, où les phases solides sont constituées par de la magnésie hydratée, et du carbonate de magnésium.

Cette transformation des carbonates basiques en giobertite, est extrêmement gênante lorsqu'on veut obtenir les carbonates basiques à l'état de pureté : elle limite les masses de sel initial mises en œuvre et les quantités de résidus obtenus sont à peine suffisantes pour les dosages.

Résultats quantitatifs. — Signalons en premier lieu que l'analyse des précipités d'hydromagnésite obtenus à 100°, au cours d'essais de 1 jour, à partir de solutions de teneur en $K^2O = 1$ mol./lit. et de rapport $\frac{CO^2}{K^2O} = 1,08$ et 1,14 respectivement, et d'une quantité de sel initial de 2,209 g. pour un volume de 75 cm³, a donné les résultats suivants :

$$\frac{CO^2}{MgO} = 0,796 \text{ et } 0,792 \quad \frac{H^2O}{MgO} = 0,997 \text{ et } 1,02$$

ce qui confirme les résultats obtenus au cours du chapitre précédent (voir p. 51).

L'ensemble des résultats relatifs aux zones de formation à 125° du composé C, lavé à chaud, séché à 110°, en fonction

*Influence de la concentration des solutions en carbonate
de l'hydrolyse du sel CO^2M*

DURÉE DES ESSAIS

Rapport moléculaire $\frac{\text{CO}^2}{\text{K}^2\text{O}}$ de la solution initiale		I		1,03	
Quantité de sel double mise en œuvre par litre de solution		0,1	0,2	0,1	0,2
Teneur en K^2O de la solution en mol./l.	1	Spectre X		C	C + A
		Rapports moléculaires	$\frac{\text{CO}^2}{\text{MgO}}$	0,50	
			$\frac{\text{K}^2\text{O}}{\text{MgO}}$	0,07	
			$\frac{\text{H}^2\text{O}}{\text{MgO}}$	0,96	
	2	Spectre X		M + C faible	C
		Rapports moléculaires	$\frac{\text{CO}^2}{\text{MgO}}$	0,15	0,54
			$\frac{\text{K}^2\text{O}}{\text{MgO}}$	0,03	0,07
			$\frac{\text{H}^2\text{O}}{\text{MgO}}$	1,10	1,06
	3	Spectre X		M	C
		Rapports moléculaires	$\frac{\text{CO}^2}{\text{MgO}}$	0,10	0,53
			$\frac{\text{K}^2\text{O}}{\text{MgO}}$	0,08	0,11
			$\frac{\text{H}^2\text{O}}{\text{MgO}}$	1,18	1,45

XVII

bicarbonate de potassium sur la composition des résidus solides
 $\text{CO}^3\text{K}^2, 4\text{H}^2\text{O}$ à 125^0 .

JOUR

1,08		1,14		1,33		1,88	
0,1	-0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2
C + A		A + G		A + G		G	
0,54		0,88				1,00	
0,05		0,04				0,00	
1,13		0,73				0,00	

G	C*		A + G	G			
0,59	0,72		0,92				
0,09	0,10		0,01				
0,80	0,83		0,48				

C*	C*	C*	G				
0,72	0,68	0,67	0,98				
0,15	0,11	0,10	0,03				
0,94	0,94	1,15	0,10				

de la concentration des solutions, du temps, et de la quantité de sel mis en œuvre fait l'objet des tableaux XVII, XVIII et XIX.

TABLEAU XVIII

Influence de la quantité de sel mise en œuvre par litre de solution, sur la vitesse de transformation de l'hydrocarbonate C en carbonate anhydre, en tubes scellés, à 125°.

Composition de la solution initiale :

Teneur en K^2O : 3 mol./lit. Rapport moléculaire $\frac{CO^2}{K^2O} = 1,08$.

DURÉE DES ESSAIS : 1 JOUR

Quantités de sel mises en œuvre	0,1	0,2	0,5	1	
Spectre X	C*	C*	C*	C + G	
Rapports moléculaires.	$\frac{CO^2}{MgO}$	0,72	0,68	0,79	0,85
	$\frac{K^2O}{MgO}$	0,15	0,11	0,10	0,07
	$\frac{H^2O}{MgO}$	0,94	0,94	0,68	0,67

Nous n'y trouvons pas de véritables paliers de composition fixe. Il est probable que les essais comportent des causes d'erreurs, dues à un retour — par refroidissement — vers le système initial ⁽¹⁾. Dans ce cas le sel double régénéré est décomposé par lavage en magnésie blanche.

Le potassium présent dans l'hydrocarbonate, ne saurait être considéré comme appartenant à du sel double non décom-

⁽¹⁾ Nous avons pu vérifier par emploi de l'obus, susceptible de refroidissement de durée variable, qu'il pouvait en être ainsi.

posé, ou à des carbonates alcalins adsorbés : il est impossible de l'éliminer par action prolongée de l'eau bouillante.

Nous avons donc affaire à un carbonate basique double de magnésium et de potassium. Si l'on retient les analyses relatives aux résidus de décomposition présentant des spectres purs ⁽¹⁾, la composition moyenne du sel C est la suivante :

$$\frac{\text{CO}_2}{\text{MgO}} = 0,71 \quad \frac{\text{K}_2\text{O}}{\text{MgO}} = 0,11 \quad \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{MgO}} = 0,91$$

à une très grosse approximation près.

Ces résultats permettent d'attribuer provisoirement au composé de spectre C, la formule : $8\text{MgO}, \text{K}_2\text{O}, 6\text{CO}_2, 6\text{H}_2\text{O}$.

TABLEAU XIX

Influence du temps sur la composition des résidus solides, dans l'hydrolyse du sel double $\text{CO}_3\text{Mg}, \text{CO}_3\text{K}^2, 4\text{H}_2\text{O}$ par une solution de carbonate et de bicarbonate de potassium, en tubes scellés, à 125°.

Composition initiale de la solution :

Teneur en K_2O : 2 mol./lit. Rapport moléculaire $\frac{\text{CO}_2}{\text{K}_2\text{O}} = 1,08$.

Quantité de sel mise en œuvre : 0,2 mol. par lit. solution.

Durée des essais	1 h.	3 h.	6 h.	12 h.	1 j.	2 j.	4 j.	8 j.
Spectre X	Amorphe	C traces	C	C	C	C + G	G	G
Rapports moléculaires $\left\{ \begin{array}{l} \frac{\text{CO}_2}{\text{MgO}} \\ \frac{\text{K}_2\text{O}}{\text{MgO}} \\ \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{MgO}} \end{array} \right.$	0,85	0,75	0,72	0,68	0,71	0,69	0,72	
	0,122	0,106	0,100	0,099	0,073	0,062	0,065	
	0,99	0,95	0,78	0,89	0,93	0,88	0,65	

⁽¹⁾ Marqués d'un astérisque sur les tableaux XVII et XVIII.

Essais en obus. — Nous avons espéré améliorer les conditions expérimentales en utilisant l'obus précédemment décrit (page 13) au lieu de tubes scellés. Ce procédé de travail présentait *a priori* les avantages suivants : lecture plus exacte des conditions de température et de pression, attaque moindre et peut-être nulle des récipients, refroidissement plus rapide du système, accroissement des quantités mises en œuvre, et par suite, des masses des résidus de décomposition.

Seuls les trois premiers points ont été acquis.

L'augmentation de volume du récipient clos ne nous a été d'aucun secours. Le volume de la solution a quadruplé, mais la transformation du sel initial en giobertite a déjà eu lieu pour des quantités moindres de sel initial.

Pour éviter la formation de giobertite à côté de celle de l'hydrocarbonate B, au moins dans une zone suffisamment étendue, la quantité de sel mis en œuvre a été fixée à 0,0125 mol./lit. de solution, soit 1 g. 10 pour 300 cm³ de solution. Les résidus de décomposition obtenus étaient alors de l'ordre de 2 dg., et nous avons effectué 6 expériences pour recueillir assez de substance en vue d'un dosage convenable.

Les résultats quantitatifs donnés ci-après, représentent donc la moyenne de ces 6 expériences, sauf en ce qui concerne le tableau XXIII, ayant trait à la variation des quantités de sel initial mis en œuvre. Le premier résultat est la moyenne de 12 expériences, le deuxième de 6 expériences, le troisième de 3 expériences. Du quatrième au huitième, l'expérience est unique.

Nous avons par ailleurs noté une diminution fâcheuse de la zone de formation du composé C, par accroissement de celle de l'hydromagnésite, et surtout par évolution beaucoup plus rapide en giobertite.

Nous pouvons à peine saisir ce composé à l'état pur. Par contre, les diagrammes caractéristiques, sont très nets.

Les meilleurs essais semblent avoir été réalisés dans les conditions suivantes :

Température : 150°. Durée de l'essai : 1 h. 1/2.

Rapport $\frac{\text{CO}_2}{\text{K}_2\text{O}}$ de la solution = 1,08 (1^{er} essai) et 1,05 (2^e essai).

Quantité de sel mis en œuvre : 0,25 mol. par lit. ⁽¹⁾ pour une teneur en K₂O de la solution = 3 mol./lit. (1^{er} essai).

Quantité de sel mis en œuvre : 0,5 mol. par lit. ⁽¹⁾ pour une teneur en K₂O de la solution = 4 mol./lit. (2^e essai).

Lavage à l'eau chaude, séchage à 110°.

Les résultats obtenus ont été les suivants :

$$\frac{\text{CO}_2}{\text{MgO}} = 0,81, \quad \frac{\text{K}_2\text{O}}{\text{MgO}} = 0,10, \quad \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{MgO}} = 0,70$$

pour le premier essai, et :

$$\frac{\text{CO}_2}{\text{MgO}} = 0,79, \quad \frac{\text{K}_2\text{O}}{\text{MgO}} = 0,12, \quad \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{MgO}} = 0,66$$

pour le deuxième essai.

Ces résultats confirment ceux précédemment obtenus, à la même approximation près (voir p. 63).

En ce qui concerne le composé B, l'allure des phénomènes reste sensiblement la même dans l'obus et les tubes scellés. Toutefois comme il vient d'être indiqué, la quantité de sel mis en œuvre, rapportée à un même volume de solution, est en général 8 fois moindre.

Des essais préliminaires ont montré que le spectre de rayons X le plus pur est obtenu pour l'essai effectué dans les conditions suivantes :

Rapport $\frac{\text{CO}_2}{\text{K}_2\text{O}}$ de la solution = 1,25.

Concentration de la solution en K₂O : 0,66 mol./lit.

⁽¹⁾ La solubilité des sels doubles croît avec la concentration en K₂O et la température; il faut dans ces conditions élever notablement la quantité de sel mise en œuvre pour recueillir quelques décigrammes de résidu.

Grosseur de grains du sel initial : comprise entre 10-20 mailles par centimètre carré.

Quantité de sel mis en œuvre : 0,0125 mol. par litre de solution.

Température du four électrique : 175°.

Durée de l'essai : 3/4 d'heure.

Lavage à l'eau chaude, séchage à l'air ⁽¹⁾.

Suivant la discipline précédemment indiquée (p. 10), nous avons fait varier les divers facteurs de la réaction, à partir des conditions données ci-dessus.

Les résultats obtenus ont été groupés dans les tableaux qui suivent (tableaux XX, XXI, XXII, XXIII, XXIV, XXV).

Les zones de formation ainsi obtenues, sont les suivantes : dans les conditions précitées, le rapport $\frac{\text{CO}_2}{\text{K}_2\text{O}}$ de la solution peut varier de 1,15 à 1,40 ; la concentration en K₂O de la solution peut varier de 0 à 0,75, sans que la composition du solide change sensiblement.

La température du four électrique doit être comprise entre 150 et 200°.

La durée des essais, nécessaire à la décomposition totale du sel initial et à l'apparition d'hydrocarbonates, est variable avec la température. A 175°, dans les conditions indiquées ci-dessus, le composé n'a que très peu de temps pour se former, et vivre à l'état de pureté : la durée totale de l'essai est alors de 3/4 d'heure ⁽²⁾.

⁽¹⁾ Le composé B se décompose partiellement par séchage à 110°.

⁽²⁾ Dans d'autres conditions, on peut faire vivre ce composé beaucoup plus longtemps. A 100° dans une solution normale de carbonate de potassium, nous avons vu apparaître les raies du composé B dans les résidus de décomposition du sel double, au bout de 1 h. 1/2. Elles étaient très nettes au bout de 8 heures, mais entremêlées de raies faibles d'hydromagnésite. C'est précisément, pour éviter les formations d'hydromagnésite, que nous avons travaillé à 175°.

TABLEAU XX

Influence de la teneur en bicarbonate de potassium des solutions sur la composition des résidus solides de l'hydrolyse du sel double CO^3Mg , CO^3K^2 , $4\text{H}^2\text{O}$.

Concentration de la solution en K^2O : 0,66 mol./lit.

Température du four électrique : 175° .

Durée de l'essai : $3/4$ d'heure.

Rapport $\frac{\text{CO}^2}{\text{K}^2\text{O}}$ dans la solution	1,00	1,05	1,10	1,15	1,20	1,25	1,30	1,40	1,50	1,75	2,00
Spectre X	B + M	B	B'	B'	B'	B'	B'	B'	B'	A + B	A + B + G
$\frac{\text{CO}^2}{\text{MgO}}$	0,602	0,732	0,737	0,740	0,748	0,745	0,745	0,748	0,755	0,774	0,813
$\frac{\text{H}^2\text{O}}{\text{MgO}}$	0,848	0,864	0,795	0,847	0,730	0,762	0,755	0,776	0,773	0,975	0,873

TABLEAU XXI

Influence de la concentration des solutions en carbonate et bicarbonate de potassium sur la composition des résidus solides de l'hydrolyse du sel CO^3Mg , CO^3K^2 , $4\text{H}^2\text{O}$.

Rapport $\frac{\text{CO}^2}{\text{K}^2\text{O}}$ des solutions : 1,25.

Température du four électrique : 175° .

Durée de l'essai : $3/4$ d'heure.

Concentrations des solutions en K^2O	0,00	0,25	0,50	0,66	0,75	1	2
Spectre X	B	B'	B'	B'	B	B	B
$\frac{\text{CO}^2}{\text{MgO}}$	0,737	0,742	0,744	0,745	0,748	0,746	0,744
$\frac{\text{H}^2\text{O}}{\text{MgO}}$	0,762	0,744	0,852	0,755	0,911	0,883	1,22

TABLEAU XXII

Influence du temps ⁽¹⁾ sur la composition des résidus solides de l'hydrolyse du sel



Rapport $\frac{\text{CO}_2}{\text{K}_2\text{O}}$ de la solution : 1,25.

Concentration de la solution en K_2O : 0,66 mol./lit.

Température du four électrique : 175°.

Temps	1/2 h.	3/4 h.	1 h.	1 h. 1/2	2 h.
Pressions en atm.	3,2	5,5	6,5	7,5	8,5
Spectre X	B + CC	B	B + G	B + G	B + G
$\frac{\text{CO}_2}{\text{MgO}}$		0,745	0,743	0,762	0,789
$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{MgO}}$		0,762	0,681	0,562	0,458

(¹) En réalité l'influence du temps ne peut se distinguer de celle de la température, l'équilibre de température n'étant pas atteint quand la réaction commence, ainsi que le montre la lecture des pressions. L'augmentation de pression due au dégagement du gaz carbonique provoqué par la décomposition du sel double est petite vis-à-vis de celle due à l'élévation de température de la solution.

TABLEAU XXIII

Influence de la quantité de sel mis en œuvre ⁽¹⁾ sur la composition des résidus solides de l'hydrolyse du sel



Rapport $\frac{\text{CO}_2}{\text{K}_2\text{O}}$ de la solution : 1,25.

Concentration de la solution en K_2O : 0,66 mol./lit.

Température du four électrique : 175°.

Durée de l'essai : 3/4 d'heure.

Masse mise en œuvre en gr. .	0,552	1,105	2,210	4,420	8,840	8,840	8,840	8,840
Volume de la solution en cm ³	300	300	300	300	300	150	75	15
Masse mise en œuvre exprimée en mol./l. . .	0,0061	0,0125	0,025	0,05	0,10	0,20	0,40	2,00
Spectre X . . .	B*	B*	B + G	B + G	B + G	B + G	B + G	B + G
$\frac{\text{CO}_2}{\text{MgO}}$	0,753	0,745	0,757	0,764	0,763	0,775	0,814	0,858
$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{MgO}}$	0,744	0,762	0,839	0,927	1,100	0,895	0,766	0,560
Pressions . . .	5 à 6	5 à 6	5 à 6	5 à 6	6	6,5	7,4	9

(1) Cette quantité peut descendre jusqu'à 0,112 gr pour 300 cm³ de solution sans qu'on observe de changement dans le spectre de rayons X. Le résidu de décomposition est encore suffisant pour être examiné aux rayons X, ce qui implique une très faible solubilité du composé B.

TABLEAU XXIV

Influence de la température sur la composition des résidus solides de l'hydrolyse du sel

CO_3Mg , CO_3K_2 , $4\text{H}_2\text{O}$.

Rapport $\frac{\text{CO}_2}{\text{K}_2\text{O}}$ de la solution : 1,25.

Concentration en K_2O de la solution : 0,66 mol./lit.

Durée variable ⁽¹⁾.

Quantité de sel mis en œuvre : 0,0125 mol. par litre de solution.

Température du four électrique et durée des essais	100° 3 h.	125° 1 h. 1/2	150° 1 h.	175° 3/4 h.	200° 3/4 h.
Pressions en atm.	1	2	3,5	5 à 6	8 à 10
Spectre X	A	B + A	B	B	B
$\frac{\text{CO}_2}{\text{MgO}}$	0,793	0,7630	0,749	0,745	0,756
$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{MgO}}$	1,34	1,15	1,02	0,762	0,643

⁽¹⁾ Fixée au cours d'essais préliminaires de manière à décomposer tout le sel double.

TABLEAU XXV

*Influence de la grosseur des grains sur la composition
des résidus solides dans l'hydrolyse du sel*



Rapport $\frac{\text{CO}^2}{\text{K}^2\text{O}}$ de la solution : 1,25.

Concentration de la solution en K^2O : 0,66 mol./lit.

Température du four électrique : 175°.

Durée de l'essai : 3/4 d'heure.

Grosseur des grains exprimés d'après tamisage	10-20	20-50	50-150	150-300	Pulvérisé et < 150
Spectre X	B	B	A	A	A
$\frac{\text{CO}^2}{\text{MgO}}$	0,745	0,755	0,826		0,824
$\frac{\text{H}^2\text{O}}{\text{MgO}}$	0,762	0,966	1,06		1,08

Les quantités de sel mis en œuvre ne doivent pas dépasser 0,0125 mol./lit. La grosseur des grains ne peut descendre au-dessous de celle correspondant au tamis : 50 mailles par centimètre carré ; pour des dimensions inférieures, le composé formé serait de l'hydromagnésite. Nous croyons pouvoir donner une explication assez simple de ce phénomène : les réactions sont plus rapides à partir d'un corps pulvérisé, les contacts liquide-solide étant considérablement accrus. Par suite, pendant l'échauffement de la bombe, la réaction donnant l'hydromagnésite, qui a lieu de 100° à 125° (tableau XXIV), a le temps de se produire avant que la

température à laquelle se forme le composé B ne soit atteinte.

Ces résultats permettent d'établir les rapports stœchiométriques des composants du sel B.

Les moyennes des 10 résultats, marqués d'un astérisque sur les tableaux (1), sont les suivantes :

$$\frac{\text{CO}_2}{\text{MgO}} = 0,746 \qquad \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{MgO}} = 0,778.$$

Ce sel basique de magnésium peut par suite se formuler :



Conclusion. — Aux températures comprises entre 100° et 200°, et en vase clos, le sel double CO_3Mg , CO_3K , $4\text{H}_2\text{O}$ devient instable dans les solutions de carbonate et de bicarbonate de potassium, dans lesquelles il se formait à froid (voir p. 30). Il a tendance à se transformer dans le système plus stable CO_3Mg et $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Au cours de cette transformation il donne comme produits intermédiaires, 3 carbonates basiques : l'hydromagnésite 5MgO , 4CO_2 , $5\text{H}_2\text{O}$, et deux carbonates nouveaux :

— un carbonate basique de magnésium, se formulant 4MgO , 3CO_2 , $3\text{H}_2\text{O}$,

— un carbonate basique double de magnésium et de potassium, auquel nous avons donné la formule provisoire 8MgO , K_2O , 6CO_2 , $6\text{H}_2\text{O}$.

L'allure générale de cette décomposition rappelle celle du trihydrate, se transformant par voie humide en giobertite, avec formation intermédiaire d'hydromagnésite.

(1) L'essai-type initial qui figure sur plusieurs tableaux n'est naturellement compté qu'une fois.

Ces analyses ont été effectuées par voie sèche (page 15). Nous avons vérifié que les précipités ne contenaient pas de potassium en reprenant le résidu de la calcination, après pesée, et en le dosant par acidimétrie.

B. — DÉCOMPOSITION DU TRIHYDRATE $\text{CO}^3\text{Mg}, 3\text{H}^2\text{O}$

PAR UNE SOLUTION CONCENTRÉE

DE CARBONATE DE POTASSIUM EN VASE OUVERT

Dans un litre de solution à 3 mol./lit. de CO^3K^2 , nous avons fait bouillir, pendant 3 heures, 0,5 mol./lit. de trihydrate au cours d'un premier essai, et 0,25 mol./lit. au cours d'un deuxième essai.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau XXVI. Ils montrent qu'il y a formation de magnésie hydratée, de sel double et d'hydrocarbonate C.

L'hydrocarbonate A (hydromagnésite) apparaît dans les solutions enrichies en bicarbonate de potassium par suite de la formation de magnésie hydratée et d'hydrocarbonate C.

TABLEAU XXVI

Décomposition du trihydrate $\text{CO}^3\text{Mg}, 3\text{H}^2\text{O}$ par une solution de carbonate de potassium à 3 mol./lit.

Influence de la quantité de trihydrate mise en œuvre.

DURÉE DES ESSAIS : 3 HEURES

Quantité de trihydrate mis en œuvre	0,25	0,5
Rapport moléculaire $\frac{\text{CO}^2}{\text{alcalinité}}$ de la solution après réaction	1,04	1,08
Spectre X $\left\{ \begin{array}{l} \text{non lavés.} \\ \text{lavés} \end{array} \right.$	CC M + C	CC C + A
Rapports moléculaires des précipités lavés. $\left\{ \begin{array}{l} \frac{\text{CO}^2}{\text{MgO}} \\ \frac{\text{K}^2\text{O}}{\text{MgO}} \end{array} \right.$	0,35 0,02	0,70 0,02

Les résultats sont comparables à ceux obtenus dans les mêmes conditions de milieu et de durée dans la décomposition du sel double à 125° en tubes scellés. Il y a lieu de penser qu'il n'y aurait pas formation de carbonate anhydre en vase ouvert au cours d'essais de longue durée; il est probable que, par hydrolyse indéfinie, le système final aboutirait à la brucite, $\text{Mg}(\text{OH})^2$.

CHAPITRE V

ÉTUDE DU SYSTÈME MgO , CO_2 , SO_3 , H_2O A 100°

DOUBLE DÉCOMPOSITION DU SULFATE DE MAGNÉSIUM PAR LE BICARBONATE ET LE CARBONATE DE POTASSIUM, EN VASE OUVERT, A L'ÉBULLITION

Nous avons vu que parmi les réactions pouvant donner naissance à des carbonates basiques, la double décomposition d'un sel de magnésium par les carbonates alcalins a été l'une des plus étudiées. Les auteurs se sont limités à l'étude de solutions de concentrations courantes : solutions normales ou demi-normales, mélangées le plus souvent suivant les proportions de 1 à 1, ou de 1 à 2 molécules, les conditions de durée des réactions étant non moins arbitrairement fixées.

Nous nous sommes proposé de faire une étude plus complète, de l'influence de la durée de la réaction, de la concentration des réactifs, des variations de ces concentrations, provoquées par la réaction elle-même et de l'ordre dans lequel on verse les réactifs. Il nous a paru important de faire intervenir ce dernier facteur : lorsqu'on effectue la réaction de double décomposition, on observe presque toujours qu'une goutte de réactif, tombant dans le deuxième réactif, semble s'y diffuser et ne précipiter qu'ultérieurement, au sein du liquide du ballon. Il peut ne pas être indifférent, que ce liquide soit constitué par une solution de carbonate de potassium, ou par une solution de sulfate de magnésium. Nous tiendrons donc toujours compte en premier lieu, comme facteur principal, de l'ordre dans lequel on verse les réactifs.

Il est difficile d'étudier d'une manière distincte, l'action du bicarbonate et celle du carbonate, dans les réactions de double décomposition. En effet, la solution de bicarbonate de potassium se décompose assez rapidement à 100° : elle tient alors en dissolution du carbonate, à côté du bicarbonate (1). Par ailleurs, la précipitation de composés basiques, à partir de carbonate, se fait nécessairement avec libération d'anhydride carbonique. Ce dernier se dissout dans le carbonate en excès, avec formation de bicarbonate de potassium (2). Précisons que tous les essais décrits dans ce chapitre ont été effectués à l'ébullition, dans l'appareil figuré page 14.

**I. — Double décomposition du carbonate
ou du bicarbonate de potassium
par addition de sulfate de magnésium.**

a) *Addition de très petites quantités de sulfate de magnésium à du carbonate de potassium.* — En ajoutant de très petites quantités de sulfate de magnésium à une solution de carbonate de potassium, nous avons cherché à atteindre l'action propre du carbonate, avant formation du bicarbonate de potassium, due, par action secondaire, aux premières précipitations.

Les essais ont été réalisés dans les conditions suivantes : nous avons versé 20 cm³ d'une solution à 2,5 mol./lit. de sulfate de magnésium, dans 2 litres de carbonate de potassium bouillant, de concentration variant de 5 à 0,5 mol./lit.

(1) Citons à titre d'exemple, les résultats obtenus en maintenant 8 heures l'ébullition d'une solution de bicarbonate dans notre dispositif habituel (voir p. 14). Le rapport $\frac{\text{CO}_2}{\text{K}_2\text{O}}$ de la solution, initialement égal à 1,97 à froid, tombe à 1,71 au bout de 1 heure d'ébullition, à 1,20 au bout de 4 heures.

(2) Voir plus loin, p. 81

La durée des essais a été réduite à 5 minutes ; les précipités humides, lavés et non lavés, ont été analysés. Les précipités non lavés, séchés à l'air, et les précipités lavés, séchés à 110°, ont été examinés aux rayons X.

Les résultats relatifs aux précipités non lavés sont donnés sous la forme $\frac{\text{CO}^2}{\text{alcalinité}}$ qui indique si le précipité obtenu est basique (la solution-mère seule, donnerait un rapport égal à 1), et sous la forme $\frac{\text{mol. CO}^2 - \text{mol. CO}^3\text{K}^2}{\text{mol. MgO}}$, qui rend compte, à peu près, de la valeur $\frac{\text{CO}^2}{\text{MgO}}$, due au solide, dans le précipité non lavé. On pourra ainsi, grossièrement vérifier, que le précipité n'a pas été décomposé par lavage.

Enfin, le rapport $\frac{\text{CO}^2}{\text{alcalinité}}$ de la solution-mère à la fin de l'expérience, est aussi donné.

Les résultats obtenus (tableau XXVII) montrent que les précipités formés dans la solution de carbonate neutre de potassium, sont principalement constitués par de la magnésie hydratée.

b) *Addition de quantités notables de sulfate de magnésium à une solution de carbonate de potassium.* — Au cours de ces premières précipitations, nous avons vu s'élever le titre en CO^2 de la solution mère : les conditions de milieu changent au cours de la précipitation.

Solutions concentrées. — Ces variations de la concentration en bicarbonate expliquent la formation du carbonate double CO^3Mg , CO^3K^2 , $4\text{H}^2\text{O}$, qui est apparu au cours d'une précipitation fractionnée, effectuée dans les conditions suivantes :

A 1600 cm³ d'une solution de carbonate de potassium titrant 3,75 mol./lit., ont été ajoutés 400 cm³ d'une solution de sulfate de magnésium, par fractions de 40 et 80 cm³ (tableau XXVIII).

TABLEAU XXVII

Addition de petites quantités de sulfate de magnésium à des solutions de carbonate de potassium de diverses concentrations.

20 cm³ de solution 2,5 fois normale de sulfate sont ajoutés à deux litres de solution de carbonate de concentration variable.

Concentration de la solution initiale en mol./lit.		1	2	3
$\frac{\text{CO}^2}{\text{alcalinité}}$ de la solution-mère . . .		1,02	1,01	1,006
Examen des précipités non lavés.	Spectre X	M + CC	M	M
	$\frac{\text{CO}^2}{\text{alcalinité}}$	0,43	0,50	0,78
	$\frac{\text{Mol. CO}^2 - \text{mol. CO}^3\text{K}^2}{\text{Mol. MgO}}$	0,098	0,081	0,112
Examen des précipités lavés.	Spectre X	M	M	M
	$\frac{\text{CO}^2}{\text{MgO}}$	0,069	0,049	0,043
	$\frac{\text{K}^2\text{O}}{\text{MgO}}$	0,016	0,000	0,000

Dans une précipitation globale, il y a formation de sel double et de magnésie hydratée. Si l'ébullition est prolongée, le carbonate double se décompose dans les solutions alcalines, en donnant naissance à l'hydrocarbonate C. Nous avons pu obtenir ce sel, au cours des essais suivants :

A 1 600 cm³ de solution de carbonate de potassium, titrant 3,75 mol./lit., portés à l'ébullition, nous avons ajouté 400 cm³ de solution de sulfate de magnésium à 2,5 mol./lit. L'ébullition et l'agitation mécanique ont été maintenues pendant 15 heures.

Des prises d'essai ont été effectuées au bout de 1/4 d'heure, 1 h. 1/2, 3 heures, 8 heures, 15 heures.

Les résultats obtenus (voir tableau XXIX), montrent que le précipité immédiatement formé est basique : d'une part, la solution s'est enrichie en bicarbonate : le rapport $\frac{\text{CO}_2}{\text{alcalinité}}$ a pris la valeur 1,07 ; de l'autre, dans le précipité non lavé, le rapport $\frac{\text{CO}_2}{\text{alcalinité}}$ est moindre que 1. La phase dominante, décelée par les rayons X, est le carbonate double, ce qui est en parfait accord avec l'essai de précipitation fractionnée (tableau XXVII). La comparaison de ces deux essais nous amène à penser que la basicité du précipité obtenu après 1/4 d'ébullition est en grande partie au moins due à l'hydroxyde.

Le précipité, obtenu au bout de 1 h. 1/2 d'ébullition, donne un spectre net d'hydrocarbonate C ; ce spectre est de plus en plus intense, à mesure que la durée de l'hydrolyse croît.

L'hydrocarbonate C se forme aux dépens du sel double ; ceci est confirmé par le fait que la solution s'enrichit peu à peu en potasse. Il semble qu'il y ait une sorte de limite à cette hydrolyse : après une durée de 8 heures, la réaction n'évolue plus que très lentement.

En ce qui concerne la composition du sel de spectre C, nous retrouvons encore des résultats analytiques du même

TABLEAU XXVIII

Précipitation fractionnée de 320 cm³ de sulfate de magnésium à 2,5 mol. lit. dans 1,6 litre d'une solution de carbonate de potassium à 3,75 mol./lit.

Volume de la fraction de solution de SO ₄ Mg . . .		40	40	80	80	80	80	Cristaux formés par refroidis- sement
Indications relatives aux prises d'essai		Avant préci- pitation	Après 1 ^{re} préci- pitation	Après 2 ^e préci- pitation	Après 3 ^e préci- pitation	Après 4 ^e préci- pitation	Après 5 ^e préci- pitation	
Examen de la solution	CO ² en mol./kg.	2,85	2,83	2,77	2,71	2,54	2,37	
	K ₂ O en mol./kg.	2,82	2,72	2,63	2,52	2,33	2,19	
	MgO en mol./kg.	0,00	0,015	0,042	0,059	0,076	0,062	
	Rapp. mol. $\frac{\text{CO}^2}{\text{CO}^2}$							
Examen des précipités	Rapp. mol. alcalinité	1,01	1,04	1,04	1,05	1,05	1,06	
	Spectre X			CC	CC	CC	CC	CC
	non lavés.		0,63	0,83	0,88	0,95	0,98	1,00
	Rapp. mol. $\frac{\text{CO}^2}{\text{alcalinité}}$							
Examen des précipités	lavés		M	M	amorphe	1 raie M	1 raie M	amorphe
	Spectre X							
	CO ²		0,058	0,114	0,57	0,43	0,49	0,46
	Rapp. mol. MgO ⁽¹⁾							

⁽¹⁾ Les précipités lavés ne contiennent pas de potasse. Les analyses ont été effectuées sur des précipités humides.

TABLEAU XXIX

Influence de la durée de la réaction dans la décomposition de 1.600 cm³ de solution de carbonate de potassium à 3,75 mol. lit. par 400 cm³ de solution de sulfate de magnésium à 2,5 mol./lit.

Durée de l'ébullition		1/4 h.	1 h. 1/2	3 h.	8 h.	15 h.	
Examen de la solution	CO ² en mol. kg.	2,28	2,30	2,36	2,28	2,31	
	K ² O »	2,06	2,13	2,17	2,15	2,21	
	MgO »	0,08	0,06	0,05	0,03	0,02	
Rapport moléculaire $\frac{\text{CO}^2}{\text{alcalinité}}$		1,07	1,05	1,06	1,05	1,04	
non lavés	Spectre X	CC	CC	CC + C ⁽¹⁾	CC + C ⁽¹⁾	CC + C ⁽¹⁾	
	Rapport molécul. $\frac{\text{CO}^2}{\text{basicité}}$	0,88	0,87	0,88	0,75	0,75	
Examen des précipités	Spectre X	C traces	C	C	C	C	
	lavés et séchés à 110°	$\frac{\text{CO}^2}{\text{MgO}}$	0,49	0,52	0,73	0,73	0,70
		$\frac{\text{CO}^2 - \text{CO}^2\text{K}^2\text{O}}{\text{MgO}}$	0,49	0,54	0,60	0,595	0,57
		$\frac{\text{K}^2\text{O}}{\text{MgO}}$	0,006	0,077	0,137	0,138	0,126
		$\frac{\text{H}^2\text{O}}{\text{MgO}}$	0,91	0,83	0,92	0,90	0,95

(1) Dans ce cas, le sel double est peut-être reformé au contact de la solution-mère.

⁽¹⁾ Dans ce cas, le sel double est peut-être reformé au contact de la solution-mère.

ordre que ceux précédemment trouvés (voir p. 63). Ces résultats se rapprochent en effet de ceux qui correspondent à la formule : 8MgO , K_2O , 6CO_2 , $6\text{H}_2\text{O}$.

Solutions diluées. — Nous venons de voir que dans les solutions concentrées, l'addition de sulfate de magnésium au carbonate de potassium bouillant, donne des précipitations immédiates assez cristallines, pour qu'apparaissent des raies spectrales aux rayons X.

Dans des solutions plus diluées, les précipitations immédiates sont à peu près amorphes, par examen aux rayons X.

Afin d'obtenir des phases solides bien cristallisées, nous avons maintenu la durée de l'ébullition pendant 3 heures. Les résultats obtenus (voir tableau XXXI), montrent que, si la quantité de sulfate de magnésium croît, il se forme de l'hydromagnésite en mélange avec la magnésie hydratée. L'hydromagnésite domine ensuite dans les précipitations plus abondantes.

Ainsi, par addition d'une solution de sulfate de magnésium à une solution de carbonate de potassium, maintenue à l'ébullition, il y a toujours au début précipitation de magnésie hydratée. Par enrichissement en bicarbonate de potassium de la solution-mère, dû à cette première réaction, de l'hydromagnésite prend ensuite naissance dans les solutions diluées ou moyennement diluées, et le carbonate double CO_3Mg , CO_3K_2 , $4\text{H}_2\text{O}$, dans les solutions concentrées.

Dans les réactions de longue durée, il y a formation du sel basique double de potassium et de magnésium, aux dépens du sel double neutre. Dans ce cas, il peut y avoir formation de magnésie hydratée, par hydrolyse lente des sels primitivement formés.

c) *Addition de sulfate de magnésium à du bicarbonate de potassium.* — D'après ce qui précède, nous avons pu envisager un mode de préparation pratique de l'hydromagnésite en versant du sulfate de magnésium, dans une solution de bicarbonate à l'ébullition.

Mode opératoire. — Nous avons versé 100 cm³ de solution normale de sulfate de magnésium, dans deux litres d'une solution 2 fois normale de bicarbonate de potassium, porté à 100°. L'ébullition a été maintenue 2 heures. Le rapport

$\frac{\text{CO}^2}{\text{alcalinité}}$ de la solution-mère est tombé alors à 1,17.

Le précipité obtenu, lavé à l'eau chaude, séché ou à 110°, présente un beau spectre d'hydromagnésite. Sa composition est la suivante :

$$\frac{\text{CO}^2}{\text{MgO}} = 0,80 \quad \text{et} \quad \frac{\text{H}^2\text{O}}{\text{MgO}} = 0,99$$

II. — Double décomposition d'une solution de sulfate de magnésium par addition de solution de bicarbonate et de carbonate de potassium.

Par addition graduelle du sel de potassium au sulfate de magnésium, il y a, en premier lieu, formation d'une solution homogène, puis précipitation. Au cours d'essais préliminaires, nous avons vu que la solution d'abord formée est très stable lorsqu'elle ne contient que de petites quantités de carbonate ou de bicarbonate de potassium (de l'ordre de 0,75 mol. pour 20 mol. de sulfate de magnésium). Elle peut être maintenue quelques heures à l'ébullition, sans qu'il y ait précipitation. Si la quantité de bicarbonate ou de carbonate croît (jusqu'à 2 mol. pour 20 mol. de sulfate de magnésium), une précipitation lente commence, qui est toujours terminée après 2 heures d'ébullition.

On peut donc distinguer 3 degrés dans l'addition de ces faibles quantités de bicarbonate ou de carbonate aux solutions de sulfate : le premier correspond à la formation d'une solution stable, le deuxième à une précipitation lente, le troisième à une précipitation immédiate.

a) *Addition de petites quantités de bicarbonate ou de*

carbonate de potassium à des solutions de sulfate de magnésium (précipitations lentes). — Nous avons spécialement étudié les additions de bicarbonate, qui donnent une solution homogène, susceptible de précipiter lentement. Ce sont là, en effet, les conditions dans lesquelles prend naissance un sel nouveau de spectre D représenté planche III. Nous avons essayé de délimiter la zone de formation de ce composé, au cours d'essais systématiques, où nous avons fait varier la concentration de la solution de sulfate initiale.

Mode opératoire. — Cette solution a été préparée de la manière suivante ; 1 kg. de sulfate de magnésium à 7 mol. d'eau du commerce, représentant environ 4 mol. de sel était additionné, à froid, de quantités d'eau qui ont varié de 200 cm³ à 1.500 cm³ en prenant les valeurs : 200, 300, 400, 500, 600, 800, 1 000 et 1 500 cm³. Cette masse était chauffée lentement jusqu'à ébullition, en agitant constamment, de manière à éviter la formation de plaques insolubles. Après 10 minutes d'ébullition, la solution était filtrée afin d'en retirer de légères impuretés, inhérentes à ce mode de préparation ⁽¹⁾. Des solutions plus diluées ont également été préparées contenant 500 et 250 gr. de sulfate, dans 2 litres de solution.

Des prises d'essai ont alors été effectuées pour vérifier le titre de ces solutions. Le dosage par évaporation de la solution à siccité est évalué par rapport au poids de la solution.

100 cm³ d'une solution 2 fois normale de bicarbonate ont été ajoutés aux solutions concentrées de 1 kg. de sulfate de magnésium, et des quantités plus grandes (125 cm³ à 200 cm³) aux solutions plus diluées.

La solution obtenue était portée à 100° et soumise à l'ébullition. Elle commençait à précipiter au bout de temps variant de 1/4 d'heure à 1 heure, était alors maintenue à l'ébullition

⁽¹⁾ La solution préparée à l'aide de 200 cm³ d'eau n'a pu être filtrée qu'après addition de la solution de bicarbonate.

pendant 2 heures, durée après laquelle, la précipitation était complètement achevée.

En vue du dosage du rapport $\frac{\text{CO}^2}{\text{alcalinité}}$, des prises d'essai de solution-mère étaient effectuées, au commencement et à la fin de la précipitation.

Les précipités obtenus, séparés par filtration de la solution-mère, étaient longuement lavés à l'eau froide, séchés à l'air à poids constants, et examinés tant aux rayons X, que par analyse chimique.

Les résultats obtenus ont été groupés dans le tableau XXX.

Ces résultats montrent que le composé de spectre D est un sulfatocarbonate basique de magnésium, de formule $4\text{MgO}, 2\text{CO}^2, \text{SO}^3, 7\text{H}^2\text{O}$ (1).

La zone de formation de ce sel nouveau à l'état de pureté est assez étendue. Mêlé à des impuretés, il peut se former dans de larges limites de concentration des réactifs initiaux : de 5 à 2 et de 0,3 à 0,1 mol. lit. en ce qui concerne respectivement, les concentrations du sulfate de magnésium et du bicarbonate de potassium. Les précipités obtenus par emploi de solutions diluées présentent quelques raies caractéristiques d'un spectre S, relatif à un composé $6\text{MgO}, \text{SO}^3, 8\text{H}^2\text{O}$, déjà identifié (34). Par ailleurs, l'analyse montre que ces précipités doivent contenir des carbonates basiques.

Il convient de remarquer que le rapport des nombres de molécules de sulfate de magnésium et de bicarbonate de potassium a été fixe et égal à 20, dans la plupart des essais. Ce rapport aurait pu varier, mais cependant fort peu, si l'on se limite à la formation du sulfatocarbonate à l'état de pureté. Reprenons en effet le septième essai (tableau XXX), et ajoutons à la solution de sulfate de magnésium 2,5 fois

(1) Il n'y a guère d'hésitation possible que pour le nombre de molécules d'eau. Ce nombre est en réalité égal à 6,75 si l'on considère les résultats analytiques, relatifs aux meilleurs essais. Pour ceux-ci, le rapport H^2O est en effet égal à $1,69 \pm 0,01$, valeur qui coïncide avec la valeur théorique correspondant à 6,75 mol. d'eau.

normale, 150 cm³ de solution de bicarbonate au lieu de 100. Nous obtenons un mélange de sulfatocarbonate basique de magnésium et d'hydromagnésite : les raies de ces deux composés sont nettement visibles dans le spectre du précipité obtenu.

Par ailleurs, l'analyse donne :

$$\frac{\text{CO}_2}{\text{MgO}} = 0,634, \quad \frac{\text{SO}_3}{\text{MgO}} = 0,135, \quad \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{MgO}} = 1,48$$

composition comprise entre celle du sulfocarbonate et de l'hydromagnésite.

Cependant nous n'avons ajouté que 1.5 mol. de bicarbonate à 20 de sulfate de magnésium (au lieu de 1 pour 20 dans l'essai donnant un composé assez pur). Pour des proportions plus grandes de bicarbonate ⁽¹⁾, la formation du sulfatocarbonate basique serait très vite masquée : tout se passerait comme s'il y avait formation de magnésie blanche, avec adsorption de solution-mère ⁽²⁾.

Si maintenant, nous substituons au bicarbonate, le carbonate de potassium, l'allure des phénomènes reste à peu près inchangée. Ceci n'est pas surprenant : car l'étude de la solution-mère montre que la précipitation commence toujours, quand le rapport $\frac{\text{CO}_2}{\text{alcalinité}}$ est moindre que 1.

A titre d'exemple, nous donnons les résultats obtenus au cours d'un essai, effectué en versant, goutte à goutte, 75 cm³ d'une solution normale de carbonate de potassium dans un litre de solution environ trois fois normale de sulfate de magnésium, portée à l'ébullition. Le précipité obtenu après 2 heures d'ébullition est constitué en majeure partie, par le

⁽¹⁾ Qui entraîneraient d'ailleurs assez vite une précipitation immédiate d'hydromagnésite.

⁽²⁾ Des proportions beaucoup plus grandes de bicarbonate de potassium peuvent être ajoutées en opérant par précipitation fractionnée. En versant dans la solution-mère d'un essai, 100 cm³ de bicarbonate de potassium, on obtient encore le sel pur. Une opération semblable pratiquée sur la deuxième solution-mère donne encore du sel pur.

sulfatocarbonate. Son diagramme de rayons X est bien celui de ce sel, et l'analyse donne :

$$\frac{\text{CO}_2}{\text{MgO}} = 0,490, \quad \frac{\text{SO}_3}{\text{MgO}} = 0,218, \quad \frac{\text{K}_2\text{O}}{\text{MgO}} = 0,030, \quad \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{MgO}} = 1,72.$$

Il est intéressant de signaler que dans les solutions-mères du sulfatocarbonate, cristallise par refroidissement, à côté du sulfate de magnésium SO_4Mg , $7\text{H}_2\text{O}$ de spectre H, un sel basique de spectre R (voir planche III), auquel nous croyons pouvoir attribuer la formule 4MgO , SO_3 , $11\text{H}_2\text{O}$ (1). Ajoutons encore qu'en prolongeant la durée des réactions — jusqu'à 48 heures — susceptibles de donner le sulfatocarbonate à l'état de pureté nous obtenons le sulfate basique 6MgO , SO_3 , $8\text{H}_2\text{O}$ dont le spectre S est représenté planche III. Ce sulfate basique se forme encore par action prolongée de solutions concentrées de sulfate de magnésium sur l'hydromagnésite ou la brucite (34).

b) *Addition de quantités importantes de carbonate de potassium à une solution de sulfate de magnésium (précipitations immédiates).* — Dans les solutions moyennement concentrées, ces précipitations immédiates sont vraisemblablement en majeure partie formées d'hydromagnésite et de magnésie hydratée. Ainsi, par addition de 100 cm^3 de carbonate de potassium normal, à 1 litre d'une solution de sulfate de magnésium 2,5 normale, nous avons obtenu un précipité amorphe aux rayons X de rapport $\frac{\text{CO}_2}{\text{MgO}} = 0,48$. Une nouvelle addition de 100 cm^3 de carbonate de potassium, à la solution-mère, provoque la formation d'un composé, présentant un spectre flou d'hydromagnésite, de rapport $\frac{\text{CO}_2}{\text{MgO}} = 0,72$.

(1) L'analyse des microcristaux du sel basique débarrassés des gros cristaux du sel normal par lavage à eau froide, a en effet donné les résultats suivants :

$$\frac{\text{CO}_2}{\text{MgO}} = 0,016, \quad \frac{\text{SO}_3}{\text{MgO}} = 0,247, \quad \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{MgO}} = 2,78.$$

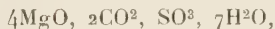
Dans les solutions diluées, les précipitations immédiates ont été complètement amorphes.

Si l'on prolonge la durée de la réaction, nous obtenons, au lieu de précipités amorphes, des phases solides dans lesquelles dominent la brucite et l'hydromagnésite. Les spectres se précisent au bout d'une demi-heure d'ébullition et deviennent ensuite de plus en plus nets. Nous donnerons ci-après (voir p. 91) les résultats obtenus lorsqu'on maintient pendant 3 heures la durée de l'ébullition.

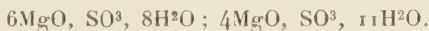
Nous verrons successivement apparaître le sulfate basique 6MgO , SO^3 , $8\text{H}^2\text{O}$, et la brucite, à côté de l'hydromagnésite, quand croîtra la dilution des solutions de sulfate de magnésium ⁽¹⁾.

Conclusion. — Ainsi, lorsqu'on verse du carbonate de potassium dans du sulfate de magnésium, la réaction de double décomposition se distingue de celle qui a lieu quand on inverse l'ordre des réactifs.

L'addition de faibles quantités de carbonate de potassium aux solutions très concentrées de sulfate de magnésium nous a permis d'isoler un composé d'un type nouveau : le sulfatocarbonate basique :



et deux sulfates basiques :



Nous terminerons cette étude de la double décomposition, en donnant une vue d'ensemble des résultats que l'on peut obtenir, en faisant varier la concentration des réactifs au cours d'essais de longue durée.

⁽¹⁾ L'hydrolyse joue alors; on lui doit selon toute vraisemblance une transformation des sels basiques en sulfate basique et en magnésie hydratée.

III. — Vue sur l'ensemble des modalités de la réaction de double décomposition, en fonction de la concentration des réactifs dans les réactions de longue durée.

La réaction de double décomposition de solutions de sulfate de magnésium et de carbonate de potassium à l'ébullition peut donc présenter diverses modalités suivant les conditions imposées.

Elles se trouvent à peu près toutes envisagées au cours des dernières séries d'essais dont nous ferons état, et qui ont été obtenues en faisant varier la concentration des réactifs, et en maintenant 3 heures, la durée de l'ébullition et de l'agitation mécanique. La concentration des solutions a varié pour le carbonate de potassium, de 5 mol./lit. à 0,01 et pour le sulfate de magnésium de 2,5 mol./lit. à 0,01. Les précipités ont été filtrés à chaud, lavés à l'eau chaude, et séchés à 110°.

Le tableau XXXI, qui rassemble les résultats d'analyses et d'examen des diagrammes (¹), est divisé en deux parties : la partie gauche, où figurent les résultats obtenus en milieu alcalin : le sulfate de magnésium a été versé dans le carbonate de potassium ; la partie droite où figurent les résultats obtenus en versant le carbonate de potassium dans le sulfate de magnésium.

Les concentrations sont exprimées par les deux variables suivantes :

1° Nombre de molécules du sel non en excès, par rapport au volume total des solutions mises en œuvre.

2° Rapport du nombre de molécules de carbonate de potassium et de sulfate de magnésium.

Regardons la partie gauche du tableau et interprétons à la fois les données relatives aux diagrammes de rayons X, et les données analytiques :

Le sel double, mélangé à la magnésie hydratée, aux

(¹) Relatifs aux précipités lavés et non lavés (I. et n. I.).

hydrocarbonates C et A, se forme dans les solutions concentrées (de concentration variant entre 3 et 1 mol./lit.).

La brucite est probablement présente dans tous les précipités; elle domine dans les précipités obtenus en solution de carbonate de potassium moyennement concentrée. Elle se forme à l'état de pureté dans les solutions très diluées (concentration en CO_3K^2 inférieure à 0,1 mol./lit.): sa teneur en oxyde MgO est alors à peu près égale à la teneur théorique 69,16.

L'hydrocarbonate C, mélangé à d'autres phases solides, se forme dans des solutions très concentrées en carbonate de potassium, et l'hydromagnésite dans des solutions plus diluées. Ce dernier composé n'est jamais pur. Sa teneur en oxyde MgO approche de la valeur théorique 43,14, pour le précipité formé en décomposant mol. à mol., la solution normale de carbonate de potassium, par la solution à 2,5 mol./lit. de sulfate de magnésium.

Considérons la partie droite du tableau: la magnésie hydratée domine encore dans les réactions effectuées en solutions diluées.

Dans les solutions légèrement plus concentrées le sulfate basique 6MgO , SO_3 , $8\text{H}_2\text{O}$ apparaît (teneur théorique en MgO : 52,70⁽¹⁾), et dans les solutions plus concentrées encore prend naissance l'hydromagnésite.

Une zone de formation de l'hydromagnésite se dessine pour les solutions titrant initialement de 1 à 2 mol./lit. de sulfate de magnésium sans toutefois qu'il y ait de véritables paliers de composition fixe.

Conclusions relatives à l'étude de la double décomposition des solutions de sulfate de potassium et de bicarbonate ou de carbonate de potassium à l'ébullition. — Cette étude nous a appris qu'il est nécessaire de spécifier l'ordre dans lequel on verse les réactifs. Si l'on verse le sulfate dans

(¹) Légèrement supérieure: égale à 53,1 si ce composé a été préalablement séché à 110°.

*Influence de la concentration des réactifs sur la composition
des solutions de sulfate de magnésium*

DURÉE DES ESSAIS

Solution de SO ¹ Mg versée dans la solution de CO ³ K ²										
Rapports moléculaires $\frac{\text{CO}^3\text{K}^2}{\text{SO}^1\text{Mg}}$ des sels mis en œuvre				10	8	6	4	2	1	
Quantité de SO ¹ Mg mise en œuvre par rapport au volume final, en mol./l.	0,5	Spectre X	n. l.			CC + C	CC + C + A	A	A	
			l.			C	C + A	A	A	
		Teneur en MgO				41,5	42,7	44,7	43	
			Teneur en K ² O				10,9	5,2		
	0,2	Spectre X	n. l.	CC	CC	CC + A	CC + A	CC + A	A	
			l.	M	M	A	A	A	A	
		Teneur en MgO					48,6	45		
	0,1	Spectre X	n. l.		CC					
			l.	M	M	M	M + A	A	A	
		Teneur en MgO					48,6	43		
	0,05	Spectre X	n. l.							
			l.					M + A	M	
		Teneur en MgO					54,9	60		
	0,025	Spectre X	n. l.							
			l.					M	M	
	Teneur en MgO					60,7	63			
0,0125	Spectre X	n. l.								
		l.	M							
	Teneur en MgO						M	M		
							68,9	63		
0,005	Spectre X	n. l.								
		l.								
	Teneur en MgO							M		
								69		

XXI

*précipités obtenus dans la double décomposition en vase ouvert
de carbonate de potassium.*

HEURES

Solution de CO_3K_2 versée dans la solution de SO^*Mg									
1	1/2	1/4	1/6	1/8	1/10				
A A 43,3 0,3	A A 43,0 1,6	A A 42,7 2,6				n. l. l. Teneur en MgO Teneur en SO^3	Spectre X }	0,5	Quantité de CO_3K_2 mise en œuvre par rapport au volume final, en mol./l.
A A 46,7	A A 43,9	A A 44,3	A A 44,1	A A 42,6	A A 42,7	n. l. l. Teneur en MgO	Spectre X }	0,2	
	A + M A + M 48,5	A A 45,0	S S 50,3	A + S A + S 46,9	S S 53,0	n. l. l. Teneur en MgO	Spectre X }	0,1	
+ M 49,1	M + A M + A 53,7	M				n. l. l. Teneur en MgO	Spectre X }	0,05	
	M M 53,7					n. l. l. Teneur en MgO	Spectre X }	0,025	
	M M 61,1				S S 54,8	n. l. l. Teneur en MgO	Spectre X }	0,0125	
						n. l. l. Teneur en MgO	Spectre X }	0,005	

le carbonate en excès, on obtient, suivant les conditions : l'hydroxyde, l'hydromagnésite, le carbonate double de magnésium et de potassium ou le carbonate basique double de magnésium et de potassium. Nous avons montré que dans ce cas l'action propre du carbonate est la précipitation de l'hydroxyde, la formation de composés carbonatés : hydro-magnésite, carbonate double, basique ou non, étant liée à l'action du bicarbonate.

Si, au contraire, on ajoute le carbonate au sulfate de magnésium en excès, on peut voir apparaître, à côté de l'hydromagnésite et de la brucite, un sel d'un type nouveau, le sulfatocarbonate basique de magnésium $4\text{MgO}, 2\text{CO}_2, \text{SO}_3, 7\text{H}_2\text{O}$ et un sulfate basique de magnésium $6\text{MgO}, \text{SO}_3, 8\text{H}_2\text{O}$. Dans les eaux-mères du sulfatocarbonate, le sulfate basique $4\text{MgO}, \text{SO}_3, 11\text{H}_2\text{O}$, peut être isolé.

Dans les solutions équimoléculaires, diluées ou moyennement concentrées, les phases dominantes sont l'hydromagnésite et la brucite, quel que soit l'ordre dans lequel on verse les réactifs. A mesure que l'on s'écarte de ces conditions, d'autres phases apparaissent — conditionnées cette fois par l'ordre des réactifs — en plus ou moins grandes quantités.

Nous pouvons maintenant nous expliquer la composition variable de la « magnésie blanche », formée par double décomposition : l'idée d'un mélange de carbonate neutre et de base est définitivement à écarter. La « magnésie blanche » est bien un mélange, mais un mélange de brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et d'hydromagnésite $5\text{MgO}, 4\text{CO}_2, 5\text{H}_2\text{O}$, où l'on peut en outre rencontrer de faibles quantités de carbonate double, basique ou non, de potassium et de magnésium, ou de faibles quantités du sulfatocarbonate basique et du sulfate basique $6\text{MgO}, \text{SO}_3, 8\text{H}_2\text{O}$ (1). La présence de ces composés explique

(1) L'adsorption de liqueur-mère par l'hydromagnésite n'a pas à être envisagée, la présence de sulfate et de potassium se trouvant suffisamment expliquée par le sulfatocarbonate ou le sulfate basique de magnésium, et par le sel basique mixte de magnésium et de potassium.

les divergences des résultats obtenus par les chercheurs, qui voulaient donner une formule à ce mélange. On comprend que les valeurs du rapport $\frac{\text{CO}_2}{\text{MgO}}$ aient toujours été inférieures ou égales à 0,80, rapport relatif à l'hydromagnésite. Chacun des autres composants du mélange tend à l'abaisser. En particulier, la valeur 0,75 relative à un composé de formule $4\text{MgO}, 3\text{CO}_2, 4\text{H}_2\text{O}$, se trouve expliquée par un mélange d'hydromagnésite et de brucite suivant les proportions : $3/4(5\text{MgO}, 4\text{CO}_2, 5\text{H}_2\text{O})$ et $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ⁽¹⁾.

Le composé $4\text{MgO}, 3\text{CO}_2, 3\text{H}_2\text{O}$, ne semble jamais se former au cours de la double décomposition. Ceci n'est pas pour nous surprendre ; nous n'avons saisi ce composé que dans des conditions exceptionnelles, à partir de gros cristaux de sel double. Il n'a jamais pris naissance à partir du sel pulvérisé, et il n'est pas étonnant qu'il ne puisse apparaître lors de précipitation fine.

Remarquons encore que nous n'avons jamais constaté la présence du sel normal CO_3Mg au cours de la double décomposition en vase ouvert. Ceci peut s'expliquer par le fait que le carbonate anhydre se forme très lentement sous des tensions de gaz carbonique probablement supérieures à celles de l'atmosphère.

Ajoutons que la synthèse de la giobertite en tubes scellés a été effectuée par de Sénarmont par double décomposition du carbonate de soude et du sulfate de magnésium (35). Il n'est pas douteux que l'hydromagnésite apparaisse en premier lieu et ne puisse là encore être considérée comme un intermédiaire dans la formation de la giobertite ⁽²⁾.

⁽¹⁾ La magnésie qui cristallise difficilement n'est pas accusée par ses raies spectrales dans le diagramme d'un tel mélange.

⁽²⁾ Il est intéressant de noter que les travaux d'Engel (9) et ceux de H. Menzel et A. Bruckner (17) permettent d'établir que l'hydromagnésite formée par double décomposition à froid se transforme en carbonate normal CO_3Mg , $3\text{H}_2\text{O}$.

CHAPITRE VI

PROPRIÉTÉS CRISTALLINES DES CARBONATES ET DES SULFATES BASIQUES DE MAGNÉSIUM

Les composés basiques obtenus au cours des diverses réactions qui viennent d'être envisagées, se sont toujours présentés sous forme de microcristaux extrêmement petits. Au microscope, le composé 4MgO , 3CO_2 , $3\text{H}_2\text{O}$, reste informe : des fibres se dessinent pour l'hydromagnésite, le sulfatocarbonate et les 2 sulfates basiques. Seul le composé auquel nous avons attribué la formule provisoire : 8MgO , K_2O , 6CO_2 , $6\text{H}_2\text{O}$, montre d'assez jolis cristaux à angles nets.

Les diagrammes de diffraction de rayons X, fournissent donc en général les éléments qui caractérisent le mieux l'édifice cristallin de ces composés. Ils permettent en effet, d'évaluer les distances des plans réticulaires de cet édifice, R étant le rayon du film circulaire où s'inscrit le diagramme, l la distance des raies symétriques du spectre, la relation $2\theta = \frac{360 l}{4\pi R}$, donne immédiatement 2θ , l'angle de réflexion sélective. Cette valeur est liée aux distances réticulaires par la relation simple $d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$. Les diagrammes effectués d'après la technique précédemment décrite (voir p. 25), et qui suffisent à la comparaison des diagrammes entre eux, ne permettent pas d'évaluer l'angle θ avec une exactitude suffisante.

A cet effet, les préparations des diagrammes caractéristiques ont été reprises à l'aide d'un appareil de précision.

La radiation utilisée était toujours la radiation $\text{K}\alpha$, du cui-

vre, de longueur d'onde égale à $1,537 \text{ \AA}$ (anticathode de cuivre, rayonnement filtré par une feuille de nickel) et limitée par une fente de $0 \text{ mm. } 4$.

Le générateur à haute tension donnait encore 10 m. A. sous 28 kilovolts. Le temps de pose était de 2 heures.

La chambre supportant le film avait pour rayon environ $3 \text{ cm. } 8$. La position du bâtonnet au centre de la chambre était réglée à l'aide d'une lunette munie d'un réticule.

La substance à étudier était filée en un petit bâtonnet de $0 \text{ mm. } 4$ après avoir été agglomérée à l'aide de gomme adragante ⁽¹⁾.

Dans ces conditions les diagrammes obtenus et reproduits ⁽²⁾, planches I, II, III, étaient très nets et faciles à lire ; la distance de 2 raies symétriques pouvait être évaluée à $0 \text{ mm. } 1$ près.

Quelques difficultés subsistent du fait que le magnésium est peu absorbant pour les rayons X, et que la diffraction intéresse une partie plus ou moins grande du bâtonnet. Il faut par suite renoncer aux corrections faisant intervenir l'épaisseur du bâtonnet. Dans ce cas, l'erreur absolue sur la distance de 2 raies symétriques (variant de 10 mm. à 200 mm.) pourra atteindre $0 \text{ mm. } 4$, et par suite l'erreur relative sur les grandes distances réticulaires ($10 \text{ \AA}$) pourra atteindre 40% ; elle tombera à moins de 10% pour les valeurs moindres que $2 \text{ \AA}$. Cependant, pour les raies très intenses l'épaisseur totale du bâtonnet — et non l'un de ses bords — intervient, et la précision est beaucoup meilleure : la distance lue en prenant le milieu des deux raies intenses, coïncide avec la distance qui serait donnée par un bâtonnet infiniment mince.

Ainsi dans l'ensemble, on peut prévoir que la précision

⁽¹⁾ Par emploi d'un bâtonnet de verre absorbant, les raies se dédoublent parfois donnant l'image des 2 bords du bâtonnet.

⁽²⁾ Les reproductions très contrastées en vue de la photogravure ne laissent apparaître qu'un nombre de raies relativement faibles.

dans les mesures sera de l'ordre de 1 o/o. Ceci a été vérifié tout d'abord en étalonnant l'appareil à l'aide d'un bâtonnet d'aluminium ⁽¹⁾ : le rayon du film calculé se trouvait égal à $\frac{237}{2\pi}$ mm., à $\frac{2}{2\pi}$ mm. près, pour toutes les raies observées.

En ce qui concerne les composés du magnésium, nous retrouvons la même précision. Nous pouvons en juger par examen du tableau XXXII, relatif aux distances réticulaires de la brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Les valeurs trouvées et les valeurs théoriques, calculées d'après les données d'Aminoff (37), $a = 3,13.10^{-8}$ cm., et $c = 4,75.10^{-8}$ cm. concordent le plus souvent à moins de 1 o/o près.

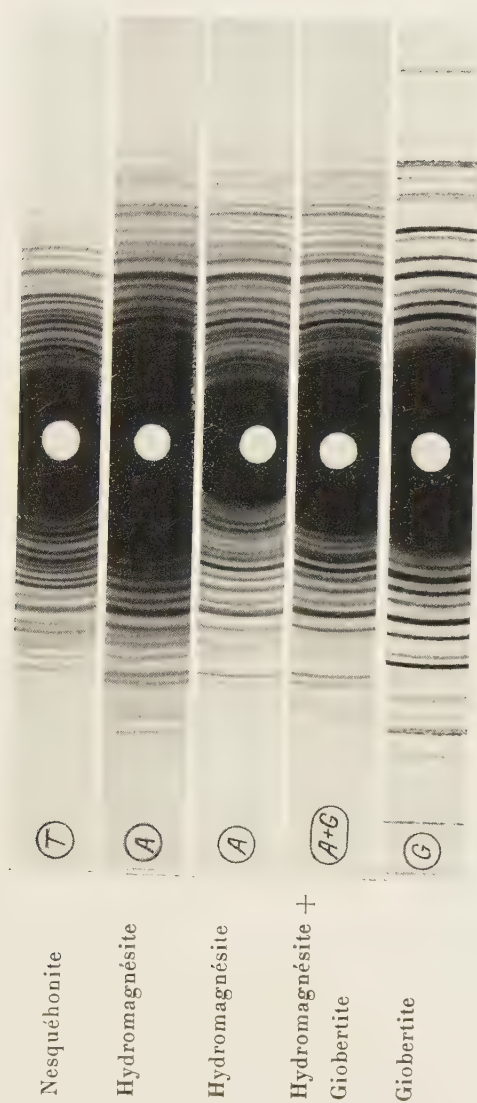
Chacun des tableaux qui suivent constitue donc une fiche d'identification précise des composés étudiés ⁽²⁾. Ces tableaux sont relatifs aux divers composés basiques isolés au cours de cette étude, aux carbonates neutres CO_3Mg et $\text{CO}_3\text{Mg} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et au carbonate double $\text{CO}_3\text{Mg}, \text{CO}_3\text{K}^2, 4\text{H}_2\text{O}$.

Dans ces tableaux, à côté des distances réticulaires, nous avons indiqué l'intensité des raies correspondantes. Ces intensités ont été appréciées à l'œil. Pour chacun des diagrammes les raies les plus intenses ont été désignées par les initiales FF, les raies intenses par la lettre F, moyennement intenses par m, faibles et très faibles par les initiales f et ff.

La lecture de ces tableaux permet de confirmer l'impression visuelle donnée par les spectres : à chacun des composés étudiés correspond un diagramme caractéristique.

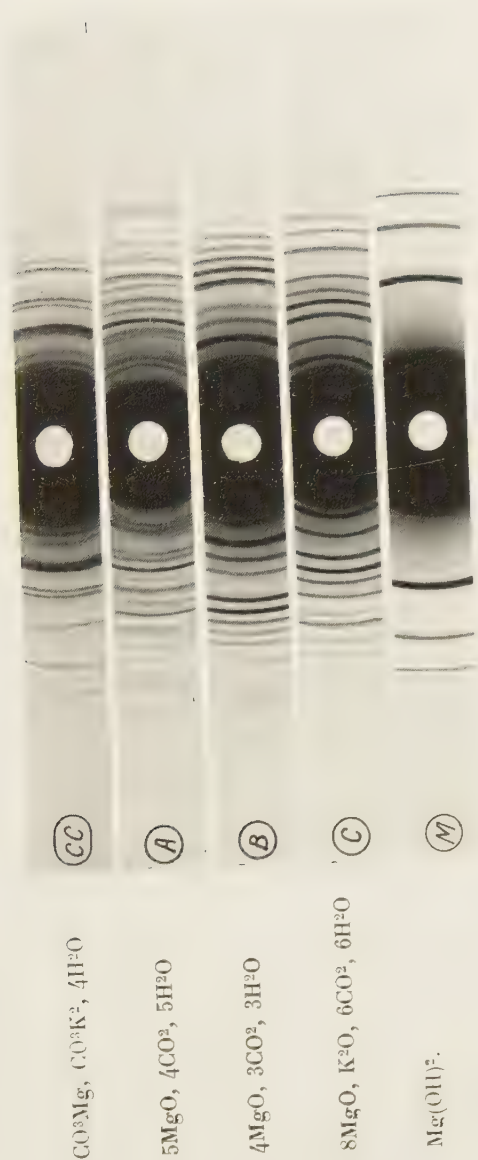
⁽¹⁾ L'aluminium est très peu absorbant aux rayons $K\alpha$ du cuivre ; nous n'avons fait aucune correction en ce qui concerne l'épaisseur du bâtonnet et nous avons pris comme base des calculs les dimensions de la maille $a = 4,05.10^{-8}$ cm. d'après Hull (36).

⁽²⁾ Ils comportent, sinon toutes les distances réticulaires, du moins celles qui correspondent aux raies assez intenses, pouvant être lues sans ambiguïté.



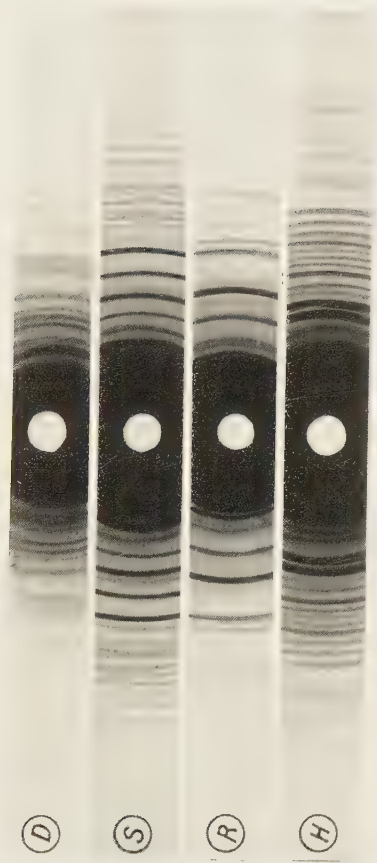
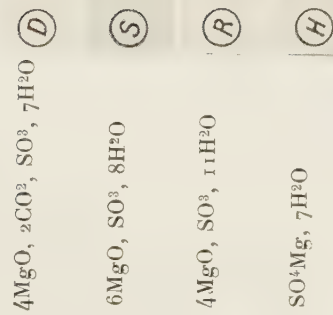
Spectres de diffraction des rayons X (K α du cuivre), relatifs à l'étude de la décomposition du carbonate neutre trihydraté (nesquehonite), en tubes scellés à 100°.

THÈSE WALTER-LÉVY



Spectres de diffraction des rayons X (K α du cuivre), relatifs à l'étude de la décomposition du carbonate double $\text{CO}^3\text{Mg}, \text{CO}^3\text{K}^2, 4\text{H}^2\text{O}$, par les solutions de carbonate et de bicarbonate de potassium en vase clos, de 100° à 200°.

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS



Spectres de diffraction des rayons X (K α du cuivre), relatifs à l'étude de la double décomposition des solutions de sulfate de magnésium et de carbonate de potassium, à 100°.

TABLEAU XXXII

Distances des plans réticulaires de la brucite $\text{Mg}(\text{OH})^2$ ⁽¹⁾.
Spectre M, planche II.

Notation des plans réflecteurs	Distances réticulaires en Å		Inten- sité	Notation des plans réflecteurs	Distances réticulaires en Å		Inten- sité
	Calcu- lées	Obser- vées			Calcu- lées	Obser- vées	
00.1	4,75	4,76	FF	00.4	1,187	1,180	m
10.0	2,71	2,73	ff	10.4	1,082	1,087	ff
10.1	2,36	2,36	FF	12.0	1,024	1,131	f
00.2	2,37			12.1	1,001	1,005	m
10.2	1,79	1,80	F	11.3	0,993		
00.3	1,58	1,575	F	12.2	0,941	0,944	m
11.0	1,57			00.5	0,950		
11.1	1,486	1,491	m	30.0	0,904	0,906	f
20.0	1,355	1,370	m	10.5	0,898	0,890	ff
10.3	1,367						
11.2	1,306	1,307	m				

TABLEAU XXXIII

Distances des plans réticulaires de la giobertite CO^3Mg .
Spectre G, planche I ⁽²⁾.

Dis- tances en Å	Inten- sité	Dis- tances en Å	Inten- sité	Dis- tances en Å	Inten- sité	Dis- tances en Å	Inten- sité
3,32	ff	1,49	m	1,10	f	0,904	ft
3,02	f	1,41	m	1,06	F	0,893	ff
2,75	FF	1,38	ff	1,05	m	0,885	m
2,52	F	1,36	m	1,01	f	0,875	m
3,32	m	1,33	m	0,990	ff	0,862	ff
2,10	FF	1,25	m	0,967	m	0,849	f
1,94	F	1,24	f	0,956	m	0,845	ff
1,89	ff	1,20	f	0,944	ff	0,834	ff
1,78	m	1,28	m	0,931	ff	0,826	f
1,71	FF	1,16	f	0,918	f	0,798	f
1,52	m	1,13	f	0,912	F	0,784	m

⁽¹⁾ Préparée par action de 100 cm³ de potasse normale sur un litre de sulfate de magnésium demi-normale. L'ébullition et l'agitation ont été maintenues 9 heures. Le précipité filtré, a été lavé à l'eau chaude et séché à 110°.

⁽²⁾ 2 spectres ont été lus : celui de la giobertite de Zlatibore (voir page 51) et celui d'une giobertite artificielle, relatif à l'essai n° 8, tableau XIII, page 69.

TABLEAU XXXIV

Distances des plans réticulaires du trihydrate
 $\text{CO}^3\text{Mg}, 3\text{H}_2\text{O}$ ⁽¹⁾.

Spectre T, planche I.

Dis- tances en Å	Inten- sité	Dis- tances en Å	Inten- sité	Dis- tances en Å	Inten- sité	Dis- tances en Å	Inten- sité
6,56	FF	3,02	F	1,92	F	1,43	ff
5,81	m	2,88	ff	1,83	f	1,39	ff
4,96	f	2,76	f	1,79	m	1,33	ff
4,45	ff	2,61	m	1,71	m	1,31	ff
3,98	f	2,51	F	1,64	m	1,28	ff
3,85	FF	2,38	f	1,55	f	1,25	ff
3,57	m	2,17	F	1,51	ff	suite très faible	
3,23	m	2,01	m	1,45	f		

TABLEAU XXXV

Distances des plans réticulaires du carbonate double
 $\text{CO}^3\text{Mg}, \text{CO}^3\text{K}^2, 4\text{H}_2\text{O}$ ⁽²⁾.

Spectre CC, planche II.

Dis- tances en Å	Inten- sité	Dis- tances en Å	Inten- sité	Dis- tances en Å	Inten- sité	Dis- tances en Å	Inten- sité
6,28	m	2,54	F	1,81	f	1,36	f
5,47	m	2,46	F	1,76	ff	1,32	f
4,57	m	2,35	m	1,72	F	1,31	f
4,12	m	2,25	f	1,67	f	1,28	f
3,73	m	2,17	ff	1,63	f	1,24	ff
3,11	m	2,05	F	1,52	m	1,22	ff
2,98	FF	1,96	m	1,45	f	1,20	ff
2,78	m	1,91	f	1,42	f	1,17	ff
2,68	ff	1,87	f	1,39	f	1,15	ff

⁽¹⁾ Préparé suivant le mode opératoire décrit page 27.

⁽²⁾ Préparé suivant le mode opératoire décrit page 32.

TABLEAU XXXVI

Distances des plans réticulaires de l'hydromagnésite
 $5\text{MgO}, 4\text{CO}_2, 5\text{H}_2\text{O}$.

Spectre A, planche I et II ⁽¹⁾.

Dis- tances en Å	Inten- sité	Dis- tances en Å	Inten- sité	Dis- tances en Å	Inten- sité	Dis- tances en Å	Inten- sité
9,29	FF	2,08	ff	1,36	ff	0,990	ff
6,46	F	2,03	ff	1,33	f	0,982	f
5,81	FF	1,98	m	1,31	ff	0,964	f
4,60	f	1,92	f	1,27	ff	0,952	f
4,14	m	1,86	ff	1,25	ff	0,939	f
3,80	f	1,83	f	1,24	ff	0,927	ff
3,48	f	1,74	f	1,21	ff	0,917	ff
3,32	m	1,67	ff	1,20	f	0,904	f
3,17	m	1,62	F	1,18	ff	0,894	f
2,91	FF	1,57	m	1,16	ff	0,878	ff
2,69	m	1,52	f	1,13	ff	0,871	ff
2,48	m	1,50	f	1,11	f	0,855	ff
2,40	ff	1,46	ff	1,06	f	0,844	f
2,30	m	1,44	ff	1,05	t	0,833	ff
2,20	m	1,42	f	1,02	f	0,825	f
2,15	F	1,39	ff	1,00	ff	Suite très faible	

TABLEAU XXXVII

Distances des plans réticulaires du carbonate basique
 $4\text{MgO}, 3\text{CO}_2, 3\text{H}_2\text{O}$.

Spectre B, planche II ⁽²⁾.

Dis- tances en Å	Inten- sité	Dis- tances en Å	Inten- sité	Dis- tances en Å	Inten- sité	Dis- tances en Å	Inten- sité
6,04	FF	2,13	F	1,42	m	0,976	f
4,28	m	2,02	m	1,38	m	0,961	ff
3,98	ff	1,90	m	1,34	ff	0,952	f
3,49	FF	1,84	m	1,31	m	0,939	f
3,02	m	1,73	f	1,28	m	0,928	f
2,89	ff	1,67	m	1,25	ff	0,917	ff
2,69	m	1,62	ff	1,22	m	0,906	ff
2,47	f	1,56	m	1,20	m	0,896	f
2,35	m	1,51	m	Série très faible		Suite très faible	
2,27	F	1,46	m	0,989	m		

⁽¹⁾ 3 spectres identiques ont été lus : celui de l'hydromagnésite de Chypre (voir page 23) et celui de 2 composés artificiels l'un relatif à l'essai n° 8 tableau X, page 41 et l'autre à l'essai décrit page 59.

⁽²⁾ Relatif à l'essai décrit page 65.

TABLEAU XXXVIII

*Distances des plans réticulaires du carbonate basique
double de magnésium et de potassium*



Spectre C, planche II ⁽¹⁾.

Dis- tances en Å	Inten- sité	Dis- tances en Å	Inten- sité	Dis- tances en Å	Inten- sité	Dis- tances en Å	Inten- sité
9,10	FF	2,05	m	1,44	f	1,06	ff
5,06	m	1,96	F	1,39	f	1,03	ff
4,52	F	1,86	f	1,36	f	1,01	ff
3,94	ff	1,80	m	1,33	m	0,990	ft
3,62	F	1,74	f	1,30	f	0,972	ff
3,33	ff	1,69	m	1,26	f	0,961	ff
2,99	F	1,64	f	1,24	ff	0,944	ff
2,70	FF	1,60	f	1,19	ff	0,928	ff
2,48	F	1,55	m	1,13	f	Suite très faible	
2,38	m	1,50	f	1,11	ff		
2,27	F	1,48	f	1,08	ff		

TABLEAU XXXIX

*Distances des plans réticulaires du sulfatocarbonate
basique, 4MgO, 2CO₂, SO₃, 7H₂O.*

Spectre D, planche III ⁽²⁾.

Dis- tances en Å	Inten- sité	Dis- tances en Å	Inten- sité	Dis- tances en Å	Inten- sité	Dis- tances en Å	Inten- sité
11,25	FF	3,69	f	série faible		1,78	m
6,75	m	3,43	f			1,72	f
5,93	f	3,30	m	2,23	m	1,64	m
5,25	f	3,18	f	2,13	m	1,56	f
4,81	ff	3,06	m	2,06	m	1,51	ff
4,31	f	2,90	m	2,00	ff	Suits très faible	
4,00	f	2,64	f	1,91	f		

⁽¹⁾ Relatif au 2^e essai décrit page 65.

⁽²⁾ Relatif au 5^e essai du tableau XXX, page 85.

TABLEAU XL

Distances des plans réticulaires du sulfate basique
 $6\text{MgO}, \text{SO}_3, 8\text{H}_2\text{O}$.

Spectre S, planche III ⁽¹⁾.

Dis- tances en Å	Inten- sité	Dis- tances en Å	Inten- sité	Dis- tances en Å	Inten- sité	Dis- tances en Å	Inten- sité
6,84	FF	1,89	f	1,41	f	1,01	ff
5,15	FF	1,83	ff	1,39	f	0,992	f
3,86	FF	1,76	f	1,33	m	0,960	f
3,42	f	1,71	m	1,32	ff	0,939	ff
2,99	m	1,67	f	1,29	ff	0,897	f
2,78	f	1,61	m	1,28	ff	0,887	ff
2,60	F	1,58	f	1,26	ff	0,874	ff
2,46	f	1,54	f	1,22	f	0,865	f
2,25	FF	1,51	m	série faible		0,851	f
2,08	ff	1,48	ff	1,05	ff	0,836	ff
1,99	FF	1,45	f	1,03	ff	suite très faible	

TABLEAU XLI

Distances des plans réticulaires du sulfate basique
 $4\text{MgO}, \text{SO}_3, 11\text{H}_2\text{O}$.

Spectre R, planche III ⁽²⁾.

Dis- tances en Å	Inten- sité	Dis- tances en Å	Inten- sité	Dis- tances en Å	Inten- sité	Dis- tances en Å	Inten- sité
10,1	FF	2,86	ff	1,69	ff	1,33	ff
5,52	F	2,68	f	1,65	ff	1,28	ff
5,17	m	2,51	FF	1,62	ff	1,22	ff
4,77	FF	2,38	m	1,57	ff	1,18	ff
4,36	m	2,28	ff	1,53	ff	1,12	ff
4,00	f	série très faible		1,50	ff	série très faible	
3,74	m	1,99	F	1,46	ff	1,00	ff
3,52	ff	1,96	f	1,43	ff	suite très faible	
3,28	ff	1,89	m	1,40	ff		
3,04	F	1,76	f	1,35	ff		

⁽¹⁾ Relatif au composé préparé par action de 100 cm³ de solution normale de bicarbonate de potassium sur 500 cm³ d'une solution 4 fois normale de sulfate de magnésium, à l'ébullition. L'ébullition, ainsi qu'une agitation mécanique ont été maintenues 2 jours. Après avoir été lavé à l'eau froide, le précipité a été séché à l'air, voir page 88.

⁽²⁾ Relatif à l'essai mentionné page 88.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Nous nous sommes proposé d'étudier la nature chimique des hydrocarbonates de magnésium. Parmi ces substances insolubles, de composition très variable, il existe un certain nombre de carbonates basiques définis. Pour le démontrer nous avons fait varier d'une manière continue les facteurs des réactions qui leur donnent naissance, et nous avons mis en évidence des discontinuités soit dans leur composition chimique, soit dans leur structure cristalline décelée par les diagrammes de rayons X.

1° Deux méthodes d'analyse ont été mises au point :

a) Une méthode d'analyse par voie sèche des carbonates de magnésium exempts d'impuretés alcalines.

b) Une méthode d'analyse par voie humide des carbonates de magnésium contenant des impuretés alcalines et des carbonates doubles de magnésium et de potassium.

2° Les conditions dans lesquelles se forme le trihydrate $\text{CO}^3\text{Mg}, 3\text{H}^2\text{O}$, à partir d'une solution de bicarbonate de magnésium, ont été précisées.

Nous avons établi une méthode de préparation du carbonate double de magnésium et de potassium. A cet effet, une étude rapide a été faite de l'action du bicarbonate de magnésium sur des solutions contenant un mélange de carbonate et de bicarbonate de potassium à 20° et 70°. Cette méthode conduit à envisager un domaine de formation du sel double $\text{CO}^3\text{Mg}, \text{CO}^3\text{K}^2, 4\text{H}^2\text{O}$ voisin du domaine de formation très étudié du sel $\text{CO}^3\text{Mg}, \text{CO}^3\text{HK}, 4\text{H}^2\text{O}$.

3° La décomposition du carbonate normal trihydraté $\text{CO}^3\text{Mg}, 3\text{H}^2\text{O}$ en tubes scellés à 100°, a été étudiée en fonction

du temps et des quantités de sel mises en œuvre. Cette étude a démontré définitivement l'existence de l'hydromagnésite, et a permis d'établir sa formule longtemps discutée : 5MgO , 4CO_2 , $5\text{H}_2\text{O}$.

Ce sel n'est pas stable en présence d'eau sous des pressions de gaz carbonique supérieures à 0,3 atm. environ ; le composé stable est alors le carbonate anhydre CO_3Mg .

4° L'étude de la décomposition en vase clos du carbonate double CO_3Mg , CO_3K , $4\text{H}_2\text{O}$, par les solutions de carbonate et de bicarbonate de potassium, à des températures comprises entre 100° et 200° , a permis d'établir l'existence de 2 composés nouveaux. L'un est un carbonate basique double de potassium et de magnésium, auquel nous avons attribué, tout au moins provisoirement, la formule : 8MgO , K_2O , 6CO_2 , $6\text{H}_2\text{O}$, et l'autre est un carbonate basique de formule 4MgO , 3CO_2 , $3\text{H}_2\text{O}$.

Le premier se forme dans les solutions concentrées en carbonate neutre de potassium, et peu riches en bicarbonate, le deuxième dans les solutions moyennement concentrées et diluées des deux sels.

La décomposition du sel double donne encore de la brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dans les solutions de carbonate neutre de potassium ; de l'hydromagnésite et de la giobertite, dans les solutions riches en bicarbonate.

Sous l'influence du temps ou d'un excès de sel double, les 3 carbonates basiques se transforment en giobertite.

Ainsi dans l'étude des décompositions du trihydrate et du sel double, par voie humide, au-dessus de 100° , les carbonates basiques de magnésium se présentent comme des composés intermédiaires au cours de la formation du carbonate normal CO_3Mg .

5° La double décomposition d'une solution de bicarbonate de potassium et de sulfate de magnésium a permis d'isoler un sel d'un type nouveau : un sulfatocarbonate de magnésium de formule 4MgO , 2CO_2 , SO_3 , $7\text{H}_2\text{O}$ et deux sulfates

basiques de formule $6\text{MgO}, \text{SO}^3, 8\text{H}^2\text{O}$ et $4\text{MgO}, \text{SO}^3, 11\text{H}^2\text{O}$.

Il est intéressant de remarquer que, par le rapport de la basicité à l'acidité, le sulfatocarbonate $4\text{MgO}, 2\text{CO}^2, \text{SO}^3, 7\text{H}^2\text{O}$ et le carbonate basique $4\text{MgO}, 3\text{CO}^2, 3\text{H}^2\text{O}$, présentent une analogie avec l'acétate basique de glucinium $\text{Gl}^4\text{O}, 6\text{CH}^3\text{CO}^2$ que l'on doit à G. Urbain et H. Lacombe (38).

6° Nous avons étudié le mécanisme de la réaction de double décomposition du carbonate de potassium, par le sulfate de magnésium en vase ouvert. Il y a en général formation simultanée de plusieurs phases : celles-ci peuvent être constituées par de l'hydroxyde de magnésium, du carbonate double de potassium et de magnésium, du carbonate basique double de magnésium et de potassium et de l'hydromagnésite, lorsque la réaction a lieu en versant le sulfate dans un excès de carbonate, ou de l'hydroxyde de magnésium, de l'hydromagnésite, du sulfatocarbonate basique de magnésium, du sulfate basique de magnésium ($6\text{SO}^3, \text{MgO}, 8\text{H}^2\text{O}$), lorsque la réaction a lieu en versant le carbonate dans un excès de sulfate.

Dans les premières conditions, la magnésie hydratée apparaît dans les solutions de carbonate neutre de potassium. Dans les solutions enrichies en bicarbonate, à la suite de cette première précipitation, prennent naissance les sels doubles de potassium et de magnésium, neutre et basique (solutions concentrées) et l'hydromagnésite (solutions diluées).

Dans la formation de ces sels, les conditions de concentration des réactifs (carbonate et bicarbonate de potassium) se trouvent être à peu près les mêmes, dans la double décomposition que dans la décomposition du carbonate double.

Toutefois, dans la double décomposition en vase ouvert le carbonate neutre anhydre CO^3Mg , et le sel $4\text{MgO}, 3\text{CO}^2, 3\text{H}^2\text{O}$, n'apparaissent pas.

7° Nous avons donné les diagrammes de rayons X, les distances réticulaires des carbonates, sulfatocarbonate et sulfates basiques décrits au cours de cette étude.

Les carbonates et les sulfates basiques de magnésium sont des espèces définies et non des mélanges de sel neutre et d'hydroxyde de magnésium. Nous avons, en effet, pu établir l'existence et donner les formules de deux carbonates basiques : $5\text{MgO}, 4\text{CO}^2, 5\text{H}^2\text{O}$ et $4\text{MgO}, 3\text{CO}^2, 3\text{H}^2\text{O}$, d'un carbonate basique de magnésium et de potassium $8\text{MgO}, \text{K}^2\text{O}, 6\text{CO}^2, 6\text{H}^2\text{O}$, d'un sulfatocarbonate basique de magnésium $4\text{MgO}, 2\text{CO}^2, \text{SO}^3, 7\text{H}^2\text{O}$ et de deux sulfates basiques $4\text{MgO}, \text{SO}^3, 11\text{H}^2\text{O}$, et $6\text{MgO}, \text{SO}^3, 8\text{H}^2\text{O}$.

BIBLIOGRAPHIE

1. M. DE FOURCROY. — *Leçons élémentaires d'histoire naturelle et de chimie*, **1** (1782), 339.
2. J. BERZELIUS. — *Ann. Chim. et Phys.* [2], **14** (1820), 363.
3. J. FRITSCHÉ. — *Pogg. Ann.*, **37** (1836), 304.
4. P. A. FAVRE. — *Ann. Chim. et Phys.* [3], **10** (1844), 474.
5. V. A. JACQUELAIN. — *Ann. Chim. et Phys.* [3], **32** (1851), 195.
6. H. ROSE. — *Pogg. Ann.*, **83** (1851), 417.
7. L. JOULIN. — *Ann. Chim. et Phys.* [4], **30** (1873), 271.
8. R. ENGEL. — *C. R. Ac. Sc.*, **100** (1885), 352.
9. R. ENGEL. — *C. R. Ac. Sc.*, **100** (1885), 911.
10. W. C. ANDERSON. — *Chem. Soc. Trans.*, **87** (1905), 261.
11. W. A. DAVIS. — *J. Soc. Chem. Ind.*, **25** (1906), 788.
12. R. RINNE. — *Chem. Zeit.*, **31** (1907), 125.
13. W. OSTWALD. — *Traité de Chimie inorganique*, 2^e éd. fr., **2**, (1913), 137.
14. G. H. LAFONTAINE. — *C. R. Ac. Sc.*, **180** (1925), 2045.
15. USUNEKICHI NISHIMURA. — *Bull. Inst. of physical and chemical research*, **1** (1928), 77.
16. G. R. LEVI. — *Ann. Chim. applicata*, **14** (1924), 265.
17. A. MENZEL and A. BRUCKNER. — *Z. Electrochemie*, **36** (1930), 63.
18. G. R. LEVI, D. GHIRON. — *Gazz. Chim. Ital.*, **62** (1932), 218.
19. O. BRILL. — *Z. anorg. Chem.*, **45** (1905), 274.
20. K. MARC et A. SIMECK. — *Z. anorg. Chem.*, **82** (1913), 17.
21. W. MANCHOT and L. LORENTZ. — *Z. Anorg. Chem.*, **134** (1924), 297.
22. M. CENTNERSZWER et B. BRUZS. — *Acta Universitatis Latviensis*, **11** (1924), 271.
23. G. F. HUTTIG et W. FRANKENSTEIN. — *Z. Anorg. Chem.*, **185** (1929), 413.
24. G. F. HUTTIG, W. NESTLER et O. HNEVKROSKY. — *Ber. d. Gesells.*, **67** (1934), 1378.
25. G. V. KNORRE. — *Z. Anorg. Chem.*, **34** (1903), 260.

26. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE. — *Ann. Chim. et Phys.* [3], **33** (1851), 75.
 27. W. FRESSENIUS. — *Traité d'analyse chimique quantitative*, 6^e éd., 373.
 28. F. P. TREADWELL. — *Analyse quantitative*, 4^e éd., **2** (1925), 353.
 29. G. FRIEDEL. — *Bull. Soc. Min.*, **14** (1891), 61.
 30. F. P. TREADWELL. — *Analyse quantitative*, 4^e éd., **2** (1925), 354.
 31. ST. PAVLOVITCH. — *Bull. Soc. Franç. Min.*, **54** (1931), 95.
 32. R. ENGEL. — *Ann. Chim. et Phys.* [6], **7** (1886), 260.
 33. T. NANTY. — *Ann. Chim. et Phys.* [8], **27** (1912), 5.
 34. M^{me} L. WALTER-LÉVY. — *C. R. Ac. Sc.*, **202** (1936), 1857.
 35. DE SENARMONT. — *Ann. Chim. Phys.* [3] **32**, (1851), 129.
 36. HULL. — *Phys. Rev.*, **9** (1917), 564.
 37. AMINOFF. — *Z. f. Krist.*, **56** (1921), 506.
 38. G. URBAIN. H. LACOMBE. — *C. R. Ac. Sc.*, **133** (1901), 1874.
-

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION

HISTORIQUE

CHAPITRE PREMIER. — *Méthodes de travail.*

	Pages
Choix des systèmes étudiés. Essais en tubes scellés et en vase ouvert. Lavage et dessiccation des précipités. Méthode d'analyse. Méthode d'examen par les rayons X.	9

CHAPITRE II. — *Origine, mode de préparation et propriétés des matériaux étudiés.*

Solution de bicarbonate de magnésium. Carbonate neutre trihydraté de magnésium. Carbonate neutre double de magnésium et de potassium	26
--	----

CHAPITRE III. — *Etude du système MgO , CO^2 , H^2O aux températures comprises entre 100^0 et 200^0 .*

En tubes scellés :

Décomposition du trihydrate CO^2Mg , $3\text{H}^2\text{O}$. Existence et formule de l'hydromagnésite. Formation de giobertite.	36
Décomposition d'une solution de bicarbonate de magnésium	52

En vase ouvert :

Décomposition du trihydrate par l'eau et d'une solution de bicarbonate de magnésium à 100^0 . Mécanisme de formation de la magnésie blanche	53
---	----

CHAPITRE IV. — *Etude du système MgO , K_2O , CO_2 , H_2O
aux températures comprises entre 100° et 200° .*

En récipient clos :

Décomposition du sel double CO_3K^2 , CO_3Mg , $4\text{H}_2\text{O}$, par les solutions de carbonate et de bicarbonate de potassium. Existence et formule des hydrocarbonates 4MgO , 3CO_2 , $3\text{H}_2\text{O}$ et 8MgO , K_2O , 6CO_2 , $6\text{H}_2\text{O}$. Formation de giobertite.	55
---	----

En vase ouvert :

Décomposition du trihydrate CO_3Mg , $3\text{H}_2\text{O}$ par les solutions de carbonate et bicarbonate de potassium. Formation de sel double et de carbonate basiques	73
---	----

CHAPITRE V. — *Etude du système MgO ,
 K_2O , SO_3 , H_2O à 100° .*

Double décomposition du sulfate de magnésium par le carbonate de potassium	75
1. Addition de sulfate de magnésium aux solutions de carbonate de potassium	76
a) Addition de très petites quantités de sulfate : formation de $\text{Mg}(\text{OH})^2$	76
b) Addition de quantités notables de sulfate.	77
Solutions concentrées : formation de $\text{Mg}(\text{OH})^2$, de CO_3Mg , CO_3K^2 , $4\text{H}_2\text{O}$ et du sel basique 8MgO , K_2O , 6CO_2 , $6\text{H}_2\text{O}$	77
Solution diluée : formation de $\text{Mg}(\text{OH})^2$ et de 5MgO , 4CO_2 , $5\text{H}_2\text{O}$	82
c) Addition de sulfate à du bicarbonate de potassium ; préparation de 5MgO , 4CO_2 , $5\text{H}_2\text{O}$	82
2. Addition de carbonate et de bicarbonate de potassium aux solutions de sulfate de magnésium	83
a) Quantités faibles de carbonate : formation de sulfato-carbonate 4MgO , 2CO_2 , SO_3 , $7\text{H}_2\text{O}$, des sulfates 6MgO , SO_3 , $8\text{H}_2\text{O}$ et 4MgO , SO_3 , $11\text{H}_2\text{O}$	83
b) Quantités importantes de carbonate ; formation d'hydromagnésite et de magnésie.	88

3. Vue sur l'ensemble des modalités de la réaction de double décomposition	Pages 90
---	-------------

CHAPITRE VI. — *Propriétés cristallines des carbonates
et des sulfates basiques de magnésium.*

Distances des plans méticulaires des composés étudiés .	99
---	----

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

BIBLIOGRAPHIE

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Classification périodique des éléments.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 9 Juillet 1936.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

